



Михаил Зуев
Елена Архипова

Четырехкомпонентные оксидные системы элементов 3 и 5 групп

Тройные и четверные оксидные соединения

 **LAMBERT**
Academic Publishing

**Михаил Зуев
Елена Архипова**

**Четырехкомпонентные оксидные системы элементов 3 и 5
групп**



**Михаил Зуев
Елена Архипова**

Четырехкомпонентные оксидные системы элементов 3 и 5 групп

Тройные и четверные оксидные соединения

LAP LAMBERT Academic Publishing RU



Автор: Михаил Зуев, Елена Архипова

ISBN: 978-3-330-07204-6

Год издания: 2017

Количество страниц: 205

Издательство: LAP LAMBERT Academic Publishing

Оксидные соединения, содержащие РЗЭ, V, Nb, Ta, применяются в качестве люминесцентных, медицинских и керамических материалов. Поэтому актуальным становится исследование многокомпонентных систем, создание моделей фазообразования и физико-химических процессов, изучение свойств образующихся в системах новых фаз на основе указанных элементов. В работе обобщены результаты исследований фазовых соотношений в субсолидусной области четырехкомпонентных систем, содержащих один оксид 3-й и три оксида 5-й группы. Установлено, что фазообразование в системах $M_2O_3—V_2O_5—Nb_2O_5—Ta_2O_5$ ($M = Sc, Y$) имеет схожий характер и различается только температурами протекания реакций, а в $La_2O_3—V_2O_5—Nb_2O_5—Ta_2O_5$ реализуется по другой схеме. В системах с Y и Sc, образуются «линейные» и «пространственные», а с La - «линейные» и «плоскостные» твердые растворы. Описаны методы получения, кристаллохимия, спектры ИК, КР, ЯМР, ЭПР и диффузного отражения новых фаз. В твердых растворах со сложными анионами наблюдается переход $VO_6 \leftrightarrow VO_4$, обусловленный изменением кислородной нестехиометрии в поликристаллах соединений. Для специалистов в области неорганической и физической химии и некоторым областям материаловедения.

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

ICS Morebooks! Marketing SRL

4, Industrialia street, 3100 Balti, Republic of Moldova / Молдова

Email / электронная почта: info@omniscryptum.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-330-07204-6

Copyright © Михаил Зуев, Елена Архипова

Copyright © 2017 ICS Morebooks! Marketing SRL

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1. Физико-химическое исследование многокомпонентных систем оксидов, содержащих РЗЭ и элементы VB группы	9
1.1. Двойные системы. Соединения. Структура.....	9
1.1.1. Системы $M_2O_3-Ta_2O_5$ ($M=Sc, Y, La$).....	9
1.1.2. Системы $M_2O_3-Nb_2O_5$	10
1.1.3. Системы $M_2O_3-V_2O_5$	11
1.2. Тройные системы. Соединения. Структура.....	12
1.2.1. Системы $M_2O_3-Ta_2O_5-V_2O_5$	12
1.2.2. Системы $M_2O_3-Nb_2O_5-V_2O_5$	15
1.2.3. Система $Ta_2O_5-Nb_2O_5-V_2O_5$	15
1.2.4. Система $Y_2O_3-Nb_2O_5-Ta_2O_5$	18
1.3. Динамика решетки соединений MR_2VO_9 ($M=Sc, Y, La$; $R=Nb, Ta$).....	18
1.4. Парамагнитные центры в соединениях MR_2VO_9 ($M=Sc, Y, La$; $R=Nb, Ta$).....	20
1.5. Методы получения сложных оксидных соединений, содержащих V, Nb, Ta и РЗЭ.....	23
1.6. Задачи, поставленные в работе.....	27
2. Методика эксперимента	29
2.1. Исходные вещества и методика синтеза.....	29
2.2. Методы физико-химического исследования образцов.....	31
2.2.1. Рентгенофазовый анализ.....	31
2.2.2. Химический анализ.....	32

2.2.3. Колебательная спектроскопия.....	32
2.2.4. Радиоспектроскопия	33
2.2.5. Оптическая спектроскопия.....	34
3. Фазообразование в системах $M_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5-Nb_2O_5$.....	37
3.1. Система $Sc_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5-Nb_2O_5$	37
3.1.1. Система $Nb_2O_5-V_2O_5-Ta_2O_5$	42
3.2. Система $Y_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$	56
3.3. Система $La_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5-Nb_2O_5$	68
3.4. Закономерности фазообразования в системах $M_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5-M_2O_5$ ($M=Sc, Y, La$)	87
4. Колебательная и радиоспектроскопия твердых растворов в системах $M_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5-Nb_2O_5$.....	97
4.1. Твердые растворы $MNb_{1-x}Ta_xO_4$ ($M=Sc, La$).....	98
4.2. Твердые растворы $ScNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$ ($x=0-1$).....	105
4.3. Твердые растворы $YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$ ($x=0-0,6$).....	120
4.4. Твердые растворы $LaNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$ ($x=0-0,4$).....	128
4.5. Твердые растворы $LaTa_{2-2x}Nb_{2x}VO_9$ ($x=0-0,1$).....	140
5. Оптическая спектроскопия новых фаз в системах M_2O_3- $V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$.....	153
5.1. Твердые растворы $ScNb_{1-x}Ta_xO_4$	155
5.2. Твердые растворы $ScNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$	159
5.3. Твердые растворы $YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$	164
5.4. Твердые растворы $LaNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$	167
5.5. Твердые растворы $LaTa_{2-2x}Nb_{2x}VO_{9-\delta}$	170
Заключение.....	175

Список сокращений.....	178
Литература.....	179
Приложение.....	193

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Актуальность темы. В последнее время получили развитие исследования сложных оксидных соединений, содержащих V, Nb, Ta и РЗЭ, в связи с широким спектром их свойств. Они применяются в качестве люминесцентных, медицинских и керамических материалов. Поиск новых материалов, которые могут являться предметом научных исследований и иметь практическое применение – актуальная задача. Решение этой задачи во многом зависит как от знания реальных диаграмм состояний двойных, тройных, четверных и более сложных оксидных систем, так и от фундаментальных исследований закономерностей в ряду состав–структура–свойства. В этой связи особое значение приобретают исследования многокомпонентных оксидных систем, изучение свойств образующихся в них новых фаз, содержащих выше перечисленные оксиды, а также создание моделей фазообразования и физико-химических процессов в этих системах.

Ранее были исследованы тройные системы, содержащие оксиды указанных элементов [1, 2]. В них обнаружены новые сложные оксидные соединения MR_2VO_9 , где $M=Sc, Y, La$; $R=Nb, Ta$. Изучение оптических спектров этих соединений установило существенную роль ванадия в формировании их спектральных свойств. В этих объектах ванадий склонен к смене зарядового состояния. При синтезе образцов на воздухе наряду с ионами V^{5+} , как правило, образуются дефекты в виде ионов влияющие на спектрально-люминесцентные характеристики получаемых образцов. Для дальнейшего исследования сложных оксидных соединений представляет интерес изучение четырехкомпонентных систем, содержащих указанные оксиды.

Сведения об изучении данных систем в литературе отсутствуют. Не известен их фазовый состав и спектральные характеристики новых фаз, исследованию которых посвящена данная работа.

Цель работы: физико-химическое исследование систем M_2O_3 - V_2O_5 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 ($M=Sc, Y, La$); изучение процессов фазообразования и спектральных характеристик новых фаз, образующихся в представленных системах.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- построение диаграмм фазовых соотношений для каждой четырехкомпонентной системы;
- установление закономерностей фазообразования в системах;
- определение по спектральным данным структурных характеристик новых фаз;
- установление природы и количества парамагнитных центров;
- определение типов координационных полиэдров, сформированных ионами ванадия;
- изучение динамики кристаллической решетки;
- определение оптической ширины запрещенной зоны новых материалов.

Научная новизна. Впервые исследованы четырехкомпонентные системы M_2O_3 - V_2O_5 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 ($M=Sc, Y, La$), в которых обнаружены новые твердые растворы. Установлены закономерности фазообразования в системах и построены их равновесные диаграммы состояния. Установлено, что в твердых растворах $MNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$ ($M=Sc, Y, La$) при замещении ниобия танталом происходит уменьшение количества парамагнитных центров, образованных ионами V^{4+} . Методом ЯМР спектроскопии

показано, что в твердых растворах $\text{MNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{La}$) происходит стабилизация симметричных полиэдров VO_4 при замещении ниобия танталом. Методом оптической спектроскопии определена ширина запрещенной зоны твердых растворов $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$, $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$, $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$, $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$, $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$. Установлена корреляция между количеством парамагнитных центров и шириной запрещенной зоны. Методом ИК спектроскопии показано, что в твердых растворах $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ и $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ при замещении ниобия танталом искажение базовой структуры проявляется сильнее, чем в твердых растворах $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ и $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$, выраженное в появлении ряда новых полос, а также в уширении полос.

Практическая значимость. Соединения и твердые растворы на основе танталатов и ванадатотанталатов IIIB группы (Y, La) являются перспективными в качестве рентгеноконтрастных веществ, которые, эффективно поглощают излучение во всем интервале рентгеновского спектра (от 15 до 150 кэВ). Составы на основе MTaO_4 ($\text{M}=\text{Y}, \text{La}$) могут быть рекомендованы к использованию в качестве покрытий рентгеновский экранов. Ванадатотанталат лантана и твердый раствор на его основе перспективен в качестве керамического материала для термочувствительных датчиков емкостного типа, например, термочувствительных конденсаторов, способных регистрировать перегревы в различных установках при высоких температурах (1100-1450 °C).

Полученные в работе диаграммы фазовых соотношений можно использовать в качестве справочных данных для разработки и получения различных материалов с необходимыми свойствами.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ОКСИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЗЭ И ЭЛЕМЕНТЫ VB ГРУППЫ

1.1. ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ. СОЕДИНЕНИЯ. СТРУКТУРА

Двойные системы, содержащие оксиды d-элементов, подробно описаны в литературе. Продолжается интенсивное изучение соединений в системах, их кристаллохимия и способы синтеза.

1.1.1. СИСТЕМЫ $M_2O_3-Ta_2O_5$ ($M=Sc, Y, La$)

$La_2O_3-Ta_2O_5$). Фазовая диаграмма представлена в работе [3]. Установлено существование следующих соединений: La_3TaO_7 , $LaTaO_4$, $LaTa_3O_9$, $LaTa_5O_{14}$, $LaTa_7O_{19}$ [4-6]. По данным [7], паратанталат La_3TaO_7 имеет орторомбическую ячейку, структурный тип веберита, пр. гр. $Cmcm$. Кристаллическая структура $LaTaO_4$ близка к структуре $NaNbO_2F_2$, пр. гр. $P2_1/c$, $z=4$ [8]. Метатанталат $LaTa_3O_9$ имеет три кристаллические модификации, производные от структуры перовскита, относящиеся к тетрагональной, гексагональной и орторомбической кристаллографическим системам [9-11]. Детально кристаллическая структура политанталата $LaTa_5O_{14}$ не изучена. По данным [12], структура его – производная от структуры тетрагональной вольфрамовой бронзы. Соединение $LaTa_7O_{19}$ кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр.гр. $P\bar{6}c2$ [13].

$Y_2O_3-Ta_2O_5$. В данной системе известны следующие соединения: Y_3TaO_7 , $YTaO_4$, YTa_3O_9 , и YTa_7O_{19} [4]. Стехиометрический танталат

Y_3TaO_7 имеет структуру пирохлора. Исследования Россела [14] показали, что Y_3TaO_7 можно отнести к нестехиометрическим соединениям со структурой флюорита, пр. гр. от $C222$ до $Cmmm$. Танталат $YTaO_4$, как показано в работе [4], в области низких температур относится к моноклинной сингонии, $z=4$, структурный тип фергусонита. Для этой структуры характерны 2 формы М и М' $YTaO_4$. Строение М-танталатов генетически связано со структурой флюорита. Атомы металла распределены по псевдокубической гранцентрированной решетке, пр. гр. $M-YTaO_4 - P2_1 (C_{2h}^4)$ в нестандартной установке. М'-фаза переходит в М-фазу при нагревании до $1400^\circ C$ и последующим охлаждением ниже $1325^\circ C$. Эта фаза характеризуется шахматным чередованием атомов тантала и иттрия по базисным плоскостям катионного остова и тесно связана со структурой шеелита. Пр. гр. $I2/a$ при одном выборе элементарной ячейки и $C2/c (C_{2h}^6)$ – при другом выборе [15]. При нагревании выше $1400^\circ C$ осуществляется полиморфный переход фергусонит \rightarrow шеелит. По данным [16, 17], метатанталат YTa_3O_9 имеет структуру типа искаженного перовскита. Политанталат YTa_7O_{19} кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3/mcm$ [1, 18].

$Sc_2O_3-Ta_2O_5$. В данной системе надежно установлено образование ортотанталата $ScTaO_4$, имеющего структуру вольфрамита [4]. Сведения о других соединениях противоречивы. Так, в области богатой скандием сообщено о существовании соединений: $Sc_{5.5}Ta_{1.5}O_{12}$, $Sc_6TaO_{11.5}$, Sc_3TaO_7 [4, 9, 19].

1.1.2. СИСТЕМЫ $M_2O_3-Nb_2O_5$

$La_2O_3-Nb_2O_5$. В данной системе получены ниобаты следующего

состава: La_3NbO_7 , LaNbO_4 , LaNb_3O_9 и $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ [4, 20, 21]. Как показывают авторы [22], La_3NbO_7 относится к структурному типу веберита, пр. гр. Cmc. По данным [23], ортониобат LaNbO_4 изоструктурен М-фергусониту, пр. гр. I2/a, $z=4$. Структура метаниобата LaNb_3O_9 является производной от структуры перовскита, пр. гр. Pnmm [11, 16, 24]. Полиниобат $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ кристаллизуется в ромбической сингонии и имеет полиморфный переход при 1200 °C [9]. В работе [25] сообщается о синтезе полиниобата $\text{LaNb}_7\text{O}_{19}$, принадлежащего к тригональной сингонии, с пр. гр. P3. Синтез начинается при 900 °C. Однако пока нет других работ, подтверждающих существование этой фазы.

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. В отличие от предыдущей системы здесь известны только два соединения: Y_3NbO_7 - кубическая структура типа пирохлора, пр. гр. P2₁/m, $z=8$ и YNbO_4 - структура М-фергусонита, пр. гр. в нестандартной установке I2/a, $z=4$, а в стандартной – C2/c, $z=4$ [4, 9, 26]. В работе [4] сообщается о существовании твердого раствора на основе Y_3NbO_7 в интервале концентраций 20-31,5 мол. % Nb_2O_5 .

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Твердофазным методом надежно синтезировано только одно соединение ScNbO_4 со структурой вольфрамита, пр. гр. P2₁/n [4, 9, 27]. В работах [14, 22] также сообщается получении соединений $\text{Sc}_6\text{NbO}_{11.5}$ и $\text{Sc}_{5.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{12}$.

1.1.3. СИСТЕМЫ $\text{M}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. В системе образуются следующие соединения: LaVO_4 (структурный тип монацита, пр. гр. P2₁/n); La_3VO_7 ; $\text{La}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$; $\text{La}_{1.42}\text{V}_{0.58}\text{O}_{3.58}$; $\text{La}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ (при температуре выше 1400 °C) [28-30]. В работе [31] подтверждено существование этих фаз. Кроме того, сообщается о синтезе соединения $\text{La}_6\text{V}_2\text{O}_{14}$ (при температуре около 1200 °C).

$Y_2O_3-V_2O_5$. В работе [32] приведена диаграмма фазовых соотношений. Показано существование соединений YVO_4 (структура типа циркона, пр.гр. $I4_1/amd$), $Y_8V_2O_{17}$, Y_5VO_{10} [29]. По данным [33], соединение Y_5VO_{10} образуется до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, а не при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, как отмечено в работе [32].

$Sc_2O_3-V_2O_5$. В данной системе описано только одно соединение $ScVO_4$ с пространственной группой $I4_1/amd$ [29].

1.2. ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ. СОЕДИНЕНИЯ. СТРУКТУРА

Тройные системы, содержащие оксиды Ta, Nb, V и La, Y, Sc, в литературе подробно не описаны. Имеются данные о фазовом составе систем. Предпринимаются попытки более тщательного изучения соединений, образующихся в этих системах.

1.2.1. СИСТЕМЫ $M_2O_3-Ta_2O_5-V_2O_5$

Фазовые соотношения в системах $M_2O_3-Ta_2O_5-V_2O_5$ ($M=La, Y, Sc$) изучены в субсолидусной области до температуры $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и представлены в работах [34, 35]. На квазибинарных разрезах $MVO_4-Ta_2O_5$ обнаружены новые соединения с общей формулой MTa_2VO_9 , находящиеся в равновесии с MVO_4 , $TaVO_5$, $MTaO_4$, Ta_2O_5 , MTa_3O_9 , MTa_5O_{14} , MTa_7O_{19} (рис. 1.1) [1]. Авторы отмечают, что YTa_2VO_9 имеет две кристаллические модификации. Модификация, условно обозначенная α близка по структуре к $LaTa_2VO_9$, а модификация, обозначенная β , близка к $ScTa_2VO_9$. Отсутствие изоструктурности изотипных соединений говорит о влиянии размерно-энергетических параметров катионов переходных металлов на строение сложной подрешетки, содержащей атомы ванадия и тантала.

По данным работ [2, 36], ванадатотанталаты элементов подгруппы

скандия и цериевой подгруппы можно отнести к centrosymmetric кристаллам. РФА образцов показал, что соединения La, Y, Ce изоструктурны соответствующим танталатам MTa_2O_9 , относящимся к гексагональной сингонии. В табл. 1.1 указаны величины параметров элементарных ячеек кристаллов MTa_2VO_9 .

Таблица 1.1

Параметры элементарных ячеек

соединений MTa_2VO_9 .

M	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
La	6,231	19,573	657,791
Ce	6,152	19,932	652,793
Nd	6,143	19,864	648,392
Y*	6,189	19,831	655,341

* α - YT_2VO_9 . Погрешность определения параметров – $\pm 0,005 \text{\AA}$, объема – $\pm 0,01 \text{\AA}^3$.



1.2.2. СИСТЕМЫ M_2O_3 - Nb_2O_5 - V_2O_5

Фазовые соотношения в системах M_2O_3 - Nb_2O_5 - V_2O_5 ($M=La, Y, Sc$) изучены в субсолидусной области до температуры 1100 °С и представлены в работе [37]. На квазибинарных разрезах MVO_4 - Nb_2O_5 авторами обнаружены новые соединения с общей формулой MNb_2VO_9 , находящиеся в равновесии с MVO_4 , $NbVO_5$, VNb_9O_{25} , Nb_2O_5 , MNb_5O_{14} , MNb_3O_9 , MNb_7O_{19} и $MNbO_4$ (рис. 1.2) [1].

Отмечено, что ванадатониобат $ScNb_2VO_9$ близок по структуре к ванадатотанталату $ScTa_2VO_9$. Соединения $LaNb_2VO_9$ и YNb_2VO_9 отличаются по структуре от соответствующих ванадатотанталатов. В отличие от $YT_a_2VO_9$ кристаллы YNb_2VO_9 являются центросимметричными по данным метода генерации второй гармоники. Структура всех ванадатониобатов MNb_2VO_9 ($M=Y, Sc, La$) не изучена.

1.2.3. СИСТЕМА Ta_2O_5 - Nb_2O_5 - V_2O_5

Изучен фазовый состав системы Ta_2O_5 - Nb_2O_5 - V_2O_5 в субсолидусной области до 1200 °С и представлен в работе [38]. В сечении $TaVO_5$ - $NbVO_5$ обнаружено новое соединение $TaNbV_2O_{10}$. Установлено, что сложный оксид $TaNbV_2O_{10}$ изоструктурен соединениям VTa_9O_{25} и VNb_9O_{25} , относящимся к тетрагональной сингонии. Тройное соединение находится в равновесии с VTa_9O_{25} , $NbVO_5$, V_2O_5 , $TaVO_5$, VTa_9O_{25} (рис. 1.3) [2]. Параметры элементарной ячейки $TaNbV_2O_{10}$ составляют: $a=15,61$, $c=3,82$ Å. В связи с отмеченной изоструктурностью возможно образование твердых растворов (ТР) в треугольнике VTa_9O_{25} - $TaNbV_2O_{10}$ - VNb_9O_{25} .

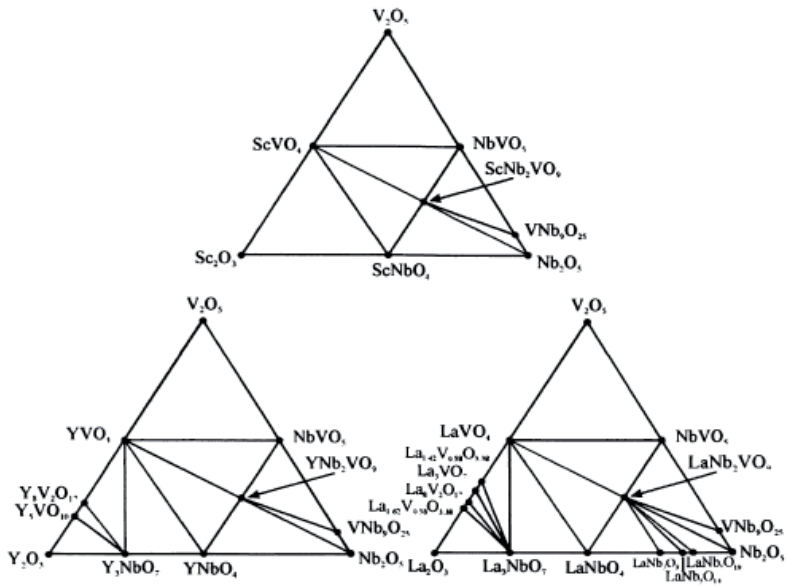


Рис. 1.2. Фазовые соотношения в системах M_2O_3 - Nb_2O_5 - V_2O_5 ($M=La, Y, Sc$).

1.2.4. СИСТЕМА $Y_2O_3-Nb_2O_5-Ta_2O_5$

Изучен фазовый состав системы $Y_2O_3-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ в субсолидусной области до 1450 °С (рис. 1.4) и представлен в работах [2, 39]. В квазибинарном разрезе $Y_3TaO_7-Y_3NbO_7$ авторами обнаружены непрерывные ряды твердых растворов состава $Y_3Nb_xTa_{1-x}O_7$ с вероятной структурой типа пирохлора. Идентификация твердых растворов проведена методом оптико-иммерсионного анализа. На квазибинарном разрезе $YNbO_4-YTaO_4$ обнаружены два типа ТР образующихся в интервале 1250-1500 °С. Первый тип растворов состава $YNb_xTa_{1-x}O_4$ формируется на основе М'-модификации фергусонита и существует при $x=0-0,15$. Второй – формируется на основе М-модификации фергусонита в области $x=0,3-1$. Смесь твердых растворов первого и второго типов образуется в промежуточной области концентраций ($0,15 < x < 0,3$). При 1450 °С на квазибинарном разрезе $YNbO_4-YTaO_4$ идентифицирован непрерывный ряд твердых растворов состава $YNb_xTa_{1-x}O_4$ со структурой фергусонита, образующихся в результате фазового перехода $M \leftrightarrow M'$, происходящего в интервале 1440-1450 °С (рис.1.4).

1.3. ДИНАМИКА РЕШЕТКИ СОЕДИНЕНИЙ MR_2VO_9 , ($M=Sc, Y, La$; $R=Nb, Ta$)

В колебательных спектрах кристаллов заключена важнейшая информация о кристаллической решетке, о ее структуре, дефектах и др. Это указывает на необходимость изучения динамики решетки кристаллов. В литературе имеются сведения о колебательных спектрах сложных оксидных соединений MR_2VO_9 ($M=Y, La, Sc$;

$R=\text{Nb, Ta}$) [1, 40, 41]. Согласно литературным данным известно, что ванадатотанталаты лантана и иттрия изоструктурны соответствующим соединениям $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$, относящимся к гексагональной сингонии [42]. По данным спектроскопии ЯМР удалось выявить отдельные ванадиевые группы в кристаллах. Установлено, что в соединении YTa_2VO_9 ванадий находится в практически правильном тетраэдрическом окружении [1]. В других ванадатотанталатах возможно наличие в решетке искаженных тетраэдров VO_4 и октаэдров VO_6 . В ИК-спектрах ванадатотанталатов иттриевой подгруппы, наблюдается немонотонный характер изменений вида спектров от природы РЗЭ [1]. Авторы сообщают, что наибольшее различие в спектрах наблюдается в области, соответствующей деформационным колебаниям полиэдров решеток [41]. Для близких по структуре к рассматриваемым соединениям танталатов $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$ характерно наличие в решетке искаженных октаэдров TaO_6 . Наличие в решетке полиэдров ванадия приводит в первую очередь к изменению частот, связанных с внутренними колебаниями октаэдров TaO_6 . ИК-спектры соединений MNb_2VO_9 в сущности аналогичны, различие состоит в основном в интенсивности полос [1, 40]. В спектрах КР составов MNb_2VO_9 большинство линий уширено, указывая на то, что атомы решетки занимают несколько неэквивалентных кристаллографических позиций, формируя несколько типов одних и тех же полиэдров, различающихся по симметрии. Поэтому полиэдры решетки соединений MNb_2VO_9 , вероятно, состоят из одного набора, а именно: VO_4 , VO_6 , NbO_n . В кристаллах MTa_2VO_9 линии спектров КР менее уширены, следовательно, в них меньше неэквивалентных позиций атомов [1]. Из структурного различия групп соединений MNb_2VO_9 , которое следует из данных РФА, можно сделать вывод о различных связях полиэдров в решетках этих кристаллов. Для эмпирического отнесения

некоторых частот в колебательных спектрах использовались данные ЯМР соединений MNb_2VO_9 [43]. Согласно этим данным ванадий в соединении YNb_2VO_9 находится в двух неэквивалентных правильных тетраэдрических позициях, причем его окружение в одной из них совпадает с тетраэдрическим окружением ванадия в соединении YTa_2VO_9 . Второй тип тетраэдров VO_4 близок к тетраэдрам ванадия в соединении ScNb_2VO_9 . Согласно данным [40] соединения YNb_2VO_9 и YTa_2VO_9 имеют разную структуру. В кристаллах ScNb_2VO_9 ванадий также находится в двух неэквивалентных кристаллографических позициях: одна соответствует искаженному октаэдрическому окружению, а другая – слабо искаженному тетраэдрическому окружению ванадия. Соединения YNb_2VO_9 и ScNb_2VO_9 имеют одинаковый по симметрии тип полиэдров, сформированных ванадием.

Представляет интерес изучить: как повлияет усложнение состава данных оксидов (введение 5-го компонента: Nb или Ta) на их спектральные характеристики. Сведений об этом в литературе не имеется.

1.4. ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В СОЕДИНЕНИЯХ MR_2VO_9 (M=Sc, Y, La; R=Nb, Ta)

Хорошо известно, что метод ЭПР обладает большими возможностями для обнаружения и исследования строения парамагнитных активных частиц типа свободных радикалов и комплексов, а также для установления электронного строения парамагнитных ионов в самых различных соединениях [44]. При этом, в отличие от всех других методов исследования, ЭПР позволяет не только обнаружить, измерить концентрации, идентифицировать свободные радикалы и установить их структуру, но и дает возможность решить такие ранее не доступные эксперименту задачи, как степень и характер

делокализации неспаренного электрона по парамагнитной частице; сила его взаимодействия с различными ядрами в молекуле и с другими неспаренными электронами. Особенно ценные сведения спектр ЭПР может дать в том случае, если парамагнитная частица содержит атомы с ядерными магнитными моментами. При этом возникает так называемая сверхтонкая структура (СТС) линии ЭПР (линия расщепляется на несколько компонент) [45]. По числу компонент, их относительным интенсивностям и величине расщепления можно получить весьма важные сведения, до сих пор не доступные другим методам, о структуре и электронных характеристиках радикалов.

К настоящему времени известно мало работ, посвященных исследованиям ЭПР сложных оксидных соединений. Согласно работам [2, 46], изучены спектры ЭПР в соединениях MR_2VO_9 ($M=Sc, Y, La$; $R=Ta, Nb$). Во всех исследуемых образцах наблюдаются сигналы, центр тяжести которых соответствует g-фактору 1,96-1,97. Количество парамагнитных центров зависит от катиона и возрастает в ряду $Y-La-Sc$ и фактически одинаково для ниобатов и танталатов (табл. 1.2).

В работе [1] сообщается, что спектры ЭПР характерны для ионов ванадия (IV) в аксиально-искаженном кристаллическом поле. Разрешение спектров не зависит от температуры, но сильно зависит от состава и не связано с количеством парамагнитных центров (ПЦ) в образце. Сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием d^1 -электрона ванадия (IV) с собственным ядром ($I=7/2$). В спектрах ЭПР сверхтонкой структуры (СТС) при существенном электрон-электронном взаимодействии не наблюдается. Согласно данным этих же авторов установлено, что ионы V^{4+} находятся, по крайней мере, в двух

неэквивалентных позициях: одна из которых находится в диамагнитном окружении и дает хорошо разрешенную СТС, другая позиция обусловлена существованием двух и более расположенных рядом ионов V^{4+} , взаимодействие которых приводит к одиночному широкому резонансному сигналу.

Таблица 1.2

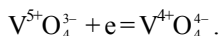
Относительная интегральная интенсивность сигналов в спектрах
ЭПР ванадатониобатов и ванадатотанталатов Sc, Y, La.

Образец	I , отн. ед.	I после обжига в кислороде	Образец	I , отн. ед.	I после обжига в кислороде
YNb_2VO_9	5	—	$LaTa_2VO_9$	10	5
YTa_2VO_9	5	—	$ScNb_2VO_9$	30	—
$LaNb_2VO_9$	10	—	$ScTa_2VO_9$	30	30

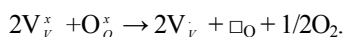
Примечание: I – интенсивность сигнала ЭПР.

Согласно данным по собственной люминесценции составов MR_2VO_9 в них наблюдается узкополосная люминесценция [1]. Авторы, основываясь на данных ЭПР, предположили, что узкополосное свечение обусловлено ионами V^{4+} (оптические центры). Эти ионы имеют короткую связь $V^{4+}-O$, поэтому образуют комплексы. Предположено, что эти комплексы – свободные радикалы типа VO_4^+ . Такие радикалы образуются в результате твердофазной химической реакции при синтезе кристаллов и стабилизируются кристаллической решеткой. При формировании соединений MR_2VO_9 , по-видимому, происходит захват

электрона согласно реакции



Поэтому общая формула соединений MR_2VO_9 может быть записана следующим образом: $MR_2V_x^{4+}V_{1-x}^{5+}O_{9-\delta}$. Частичное восстановление V^{5+} (V_V^x) до V^{4+} (V_V) выше 675 °C на воздухе обуславливает появление в данных соединениях кислородной нестехиометрии δ . Компенсация заряда осуществляется согласно уравнению [47]:



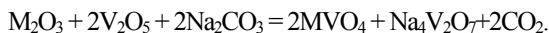
Указанные авторы также предполагают, что один из двух ионов соединяется с кислородной вакансией, образуя вакансию ($V_V + \square_O$) тогда как другой остается свободным. Известны способы определения и контролирования кислородной нестехиометрии в соединениях: химический анализ, изменение парциального давления кислорода; восстановления образцов водородом; обжиг смеси в атмосфере кислорода; термогравиметрический анализ; кулонометрическое титрование; прямой синтез с контролем массы [48-53].

Таким образом, необходимо дальнейшее изучение дефектов, образующихся в сложных оксидных соединениях. Поскольку их количество и локализация сильно зависят от состава соединений. В частности, представляет интерес изучить, как изменится количество парамагнитных центров при частичном замещении $Nb^{5+} \leftrightarrow Ta^{5+}$, а также рассмотреть влияния РЗЭ на ПЦ. Данных об этом в литературе нет.

1.5. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ V, Nb, Ta и РЗЭ

Ванадаты, ниобаты и танталаты РЗЭ, согласно литературным данным, в основном, получают либо спеканием исходных компонентов, либо методом соосаждения [4]. Иногда в шихту добавляется плавень с целью понижения температуры синтеза. После получения образцов плавень удаляется, но иногда это приводит к значительным изменениям свойств, не всегда в сторону их улучшения.

Рассмотрим известные способы получения ванадатов РЗЭ. Так, для получения оксидных ванадиевых соединений обычно используют гидрохимические и высокотемпературные способы (твердофазный и синтез в присутствии жидкой фазы). Проблема заключается в том, что при температуре выше плавления ($675\text{ }^{\circ}\text{C}$) оксид ванадия (V) диссоциирует, создавая восстановленные окрашенные центры V^{4+} , отрицательно влияющие на спектроскопические характеристики ванадия. В работе [29] отмечено, что твердофазный метод синтеза ванадатов, обладая универсальностью, имеет некоторые недостатки: во-первых, обеспечение точной стехиометрии затруднено из-за недостаточной чистоты исходных реагентов; во-вторых, этот метод наиболее продолжительный по сравнению с другими методами, поскольку твердофазное взаимодействие лимитирует стадия внутренней диффузии ионов. В связи с этим приобретают большое значение величина и обновление поверхности контакта реагирующих оксидов. Синтез в присутствии расплава характерен для любого конгруэнтно плавящегося ванадата, которое заключается в медленном охлаждении расплава соответствующего состава. В качестве жидкой фазы для синтеза ванадатов *d*- и *f*-элементов третьей группы берется либо избыток оксида ванадия с добавками солей щелочных металлов, либо непосредственно ванадаты щелочных металлов:



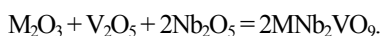
Авторы подчеркивают, что синтез ванадатов из расплава обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. Этот метод дает возможность получения образцов, в том числе, монокристаллов с заранее планируемым составом и комплексом свойств; воздействия в ходе синтеза на дефектность кристаллической структуры; сравнительно небольшую продолжительность синтеза и ряд других преимуществ. Однако этот метод требует строгого учета технологических параметров: температуры, парциального давления, газовых составляющих, чистоты компонентов, скорости протяжки и других, которые могут отрицательно сказаться на качестве получаемого соединения [29].

В патентной и научно-технической литературе описаны способы получения образцов на основе танталатов трехвалентных металлов [2, 36, 54, 55]. Образование танталатов типа MTaO_4 , MTa_3O_9 и M_3TaO_7 зафиксировано при 1000 °С [36, 56]. Полнота реакции для большинства соединений при 1000 °С в течение 35 ч составляет 20-40 %, за исключением соединений тербия. Интенсивно оксиды взаимодействуют выше 1400 °С. Для соединений MTa_3O_9 и MTaO_4 реакция проходит полностью при 1600 °С в течение 20 ч. Полнота образования M_3TaO_7 при этом составляет лишь 72-97 %. Поэтому для завершения реакции составы подвергают дополнительному обжигу в течение 5 мин при температуре близкой к температуре плавления. Синтез танталатов $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$ более сложен, что подтверждается литературными данными: ряду авторов не удалось синтезировать эти танталаты [3, 17]. Авторы работы [36] синтезировали данные танталаты в результате постепенного нагрева смеси компонентов

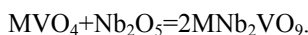
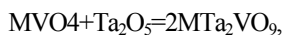
до 1300 °С. Смесь получали, используя принцип долевого (фармакопейного) смешения. Существует также метод соосаждения компонентов из растворов, но технически он трудно осуществим.

Аналогично получают редкоземельные ниобаты. Разница заключается в том, что температуры их получения несколько ниже [2, 4]. Для большинства ниобатов температура начала реакции синтеза составляет 800 °С. При температурах выше 900 °С реакции идут достаточно быстро. Для получения равновесных фаз смеси оксидов обычно отжигают в 2-3 стадии. Первая стадия при 1000 °С длится 10-20 ч, после гомогенизации смеси ее отжигают при 1250-1350 °С в течение 50-100 ч. Некоторые ниобаты (Ln_3NbO_7) требуют третьей стадии обжига при 1550-1650 °С в течение 20-30 ч.

В работе [1] сообщается о методах получения соединений состава MR_2VO_9 . Они образуются в результате твердофазных реакций:



Температура начала реакции для получения данных составов, как сообщают авторы, составляет 400 °С, изотермическая выдержка при которой составляет 2 ч. Конечная температура спекания соответствовала 1150-1200 °С, при которой выдержка составляла 8-10 ч. Данные соединения можно также получать, согласно следующим твердофазным реакциям:



Здесь спекание производилось на воздухе при температуре 1150-1200 °С в течение 8-10 ч.

В литературе, в основном, описываются методы получения ниобатов либо танталатов, либо ванадатов РЗЭ, но практически нет сведений о получении более сложных ванадатотанталатов или ванадатониобатов РЗЭ, получение которых является интересным как с точки зрения неорганической химии и с точки зрения их практического применения.

1.6. ЗАДАЧИ, ПОСТАВЛЕННЫЕ В РАБОТЕ

На основании анализа имеющихся литературных данных, можно сделать заключение, что изучение сложных четырехкомпонентных систем представляет научный и практический интерес. На основании сказанного можно поставить цель настоящей работы: физико-химическое исследование четырехкомпонентных систем оксидов VB и IIIB (Sc, Y, La) групп; изучение закономерностей фазообразования и свойств новых фаз, образующихся в данных системах. Кратко сформулируем основные задачи работы.

1. В литературе отсутствуют сведения о фазовых соотношениях в 4-х компонентных оксидных системах элементов VB и IIIB групп. Проблема изучения закономерностей фазообразования и фазового состава систем, содержащих один оксид IIIB группы (Sc, Y, La) и 3 амфотерных оксида VB группы — одна из актуальных задач физической химии многокомпонентных гетерогенных систем.
2. Из анализа литературы известны сложные оксидные соединения состава MR_2VO_9 , которые образуются в системах $M_2O_3-V_2O_5-R_2O_5$ ($M= Sc, Y, La$; $R=Nb, Ta$).

Представляет интерес рассмотреть закономерности образования твердых растворов на основе этих соединений при взаимозамещении $\text{Nb} \leftrightarrow \text{Ta}$ в сложной подрешетке.

3. Для исследования особенностей структуры сложных твердых растворов применить методы колебательной, радио- и оптической спектроскопии.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДИКА СИНТЕЗА

В качестве исходных веществ для синтеза образцов были использованы реактивы следующих квалификаций: Sc_2O_3 – ОС-99; Y_2O_3 – ИтО-В; La_2O_3 – ЛаО-Д; V_2O_5 – х.ч.; Nb_2O_5 – ос.ч.; Ta_2O_5 – ТаО-1 или ТаО-2 и оксид тантала (V) с примесью ниобия (0,2 %); спирт этиловый ректифицированный технический.

Оксиды перед взятием навески прокаливали на воздухе при 600 и 800 °С. Навески брали на аналитических весах ВПА-200М в часовом стекле. После взвешивания порошки тщательно перетирали и смешивали в яшмовой ступке, с добавлением этилового спирта. Полученная шихта помещалась в корундовую лодочку или тигель.

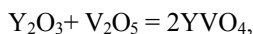
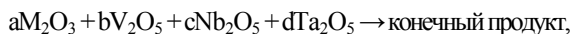
Синтез осуществляли методом твердофазных реакций. Образцы были получены следующим образом: механически смешивали исходные компоненты до образования однородной смеси; затем смесь нагревали до определенной температуры и выдерживали несколько часов; повышение температуры производилось через каждые 50-100 или 200 °С; изотермическая выдержка осуществлялась в течение от 7 до 40 ч.

Обжиг образцов проводили на воздухе в интервале температур от 500 до 1400 °С. До $800 \pm 2,5$ °С использовали муфельную печь REM 21/87, а при температурах $(800-1400) \pm 25$ °С – печь КО-14 с карборундовыми нагревательными стержнями. Исследования проводили в субсолидусной области. В течение обжига несколько раз производили переизмельчение образцов. Обжиг проводили ступенчато: последовательным чередованием повышения температуры и изотермических выдержек. Протекание реакции контролировали с помощью рентгенофазового анализа, который

позволяя провести качественную и количественную оценку содержащихся фаз.

Расчет шихтового состава и синтез образцов. Исследование четырехкомпонентных систем M_2O_3 - V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 проводилось методом внутренних сечений. Каждая система была представлена в виде тетраэдра, в вершинах которого находятся оксиды, ребра – двойные системы, грани – тройные системы. Для удобства исследования в тетраэдрах было выбрано несколько сечений-треугольников (от 7 до 11), в зависимости от сложности системы. Каждый треугольник рассматривался как отдельная система и изучался в субсолидусной области. Далее, исходя из полученных данных по всем сечениям, строилась общая картина фазовых соотношений в тетраэдре.

Синтез образцов для исследования осуществляли непосредственно из исходных оксидов и через получение промежуточной фазы YVO_4 для системы Y_2O_3 - V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 , согласно следующим реакциям:



где a, b, c, d, m - мольные доли компонентов смеси; $a+b+c+d=1$ и $a+b+m=1$. Синтез YVO_4 осуществляли при температурах 675, 700, 800, 900, 950 °C в течение 18 ч. Отмечено, что получение образцов, где в качестве исходного компонента использовался YVO_4 происходит за меньший отрезок времени, чем при получении из исходных оксидов.

Для характеристики границы твердых растворов использовалось правило Вегарда – правило аддитивного изменения размеров элементарной ячейки с изменением состава твердого раствора [57]. Правило Вегарда

рассматривалось как не слишком строгое обобщение, применимое к твердым растворам, образованным путем неупорядоченного замещения ионов. В этом правиле неявно подразумевалось, что изменения параметров решетки в зависимости от состава обусловлены только относительными размерами атомов или ионов, участвующих в образовании твердого раствора (например, тех ионов, которые замещают друг друга в твердых растворах замещения).

Параметры элементарной ячейки определяли по профилям нескольких линий, выбранных таким образом, чтобы погрешность определения параметров решетки по ним была минимальна. Вычисление параметров a , b , c возможно из любого значения d_{hkl} , но полученные величины этих параметров при малых углах не могут быть усреднены с таковыми, полученными из d_{hkl} при больших углах, так как последние точнее. Эти предельные числа и рассматривали как наиболее вероятные. Закономерность изменения каждого параметра от состава твердого раствора определяли методом наименьших квадратов. Погрешность в определении межплоскостного расстояния не превышала 1,5 %.

2.2. МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

2.2.1. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Метод РФА использовался, главным образом, для контроля однофазности образцов, идентификации природы промежуточных продуктов, получившихся в результате эксперимента, а также для получения первичной информации о границе твердых растворов. Сравнение рентгенограмм исследуемого объекта и стандартных веществ позволяло определить их присутствие в данном объекте. Анализ проводился на

дифрактометре ДРОН-2.0 (излучение $\text{SiK}\alpha$), скорость прохождения углов – 3 град/мин. Для определения параметров элементарной ячейки скорость прохождения углов составляла 1,8 град/мин. Регистрация импульсов производилась автоматически в диапазоне брэгговских углов $2\theta=5-70^\circ$. Рентгеновский фазовый анализ позволял обнаружить серию линий примесной фазы при ее содержании не менее 1-3 %. Для определения фазового состава использовалась база данных JCPDS ICDD PDF-2, cards 1-47. Для более четкой идентификации фаз использовался прибор STOE STADI-P (ФРГ). Все измерения проводились при комнатной температуре.

2.2.2. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Данная методика использовалась для определения кислорода в интервале 10^{-3} -10 % в вышеуказанных материалах. Сущность метода заключалась в экстракции газа из образца, нагретого до высокой температуры в графитовом тигле в атмосфере гелия и детектированием ее компонентов на промышленном хроматографе ЛХМ-8Д. Выделенный газ проходил через хроматографическую колонку, заполненную синтетическим цеолитом марки NaX с крупностью частиц 0,4 мм. Температура импульсного плавления составляла 2500-2700 °С. Индикация производилась детектор по теплопроводности. Запись сигнала осуществлялась потенциометром. Точность метода не превышала $\pm 2\%$.

2.2.3. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Данный метод использовался, главным образом, для идентификации новых фаз и изучения особенностей их структуры. Важным преимуществом методов ИК- и КР-спектроскопии является не только быстрота и наглядность

получаемых результатов, но и весьма малые количества исследуемого вещества, необходимые для анализа. Спектры инфракрасного поглощения записаны на приборе Specord-75 и Specord M-80 в диапазоне 1100–400 см^{-1} при комнатной температуре. Образцы в виде жидкой суспензии (в качестве жидкости использовался спирт) были нанесены на стекло, которое использовалось в качестве кюветы. Спектры комбинационного рассеяния света записывали на спектрометре фирмы Renishaw ($\Delta\nu=1000\text{см}^{-1}$) при возбуждении Ar-лазером ($\lambda=514,5\text{ нм}$). Точность метода ИК спектроскопии (диапазон 1100–400 см^{-1}) составляла: $\pm 0,3-0,5\text{ см}^{-1}$, КР спектроскопии – $\pm 1\text{ см}^{-1}$.

2.2.4. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

Для обнаружения и исследования строения парамагнитных активных частиц типа свободных радикалов и комплексов использовался метод ЭПР. Спектры электронного парамагнитного резонанса были сняты на стандартном радиоспектрометре ERS-220 в диапазоне 3 см. Образцы, размолотые до порошкообразного состояния, помещались в стеклянную ампулу диаметром 0,5 см. Ампула помещалась в резонатор, который находился в постоянном магнитном поле. Для регистрации и обработки спектров использовалась система автоматизированных спектральных исследований спектрометра ERS-220, (в нашем случае использовался персональный компьютер IBM-486). Система обеспечивала одновременное измерение магнитного поля (погрешность $\pm 0,5\text{ Э}$) и частоты генерации в любой точке, что позволяло определить значение g-факторов с точностью до третьего десятичного знака. Погрешность измерения константы А не превышала $\pm 1\text{ Гс}$. Количество парамагнитных центров (ПЦ),

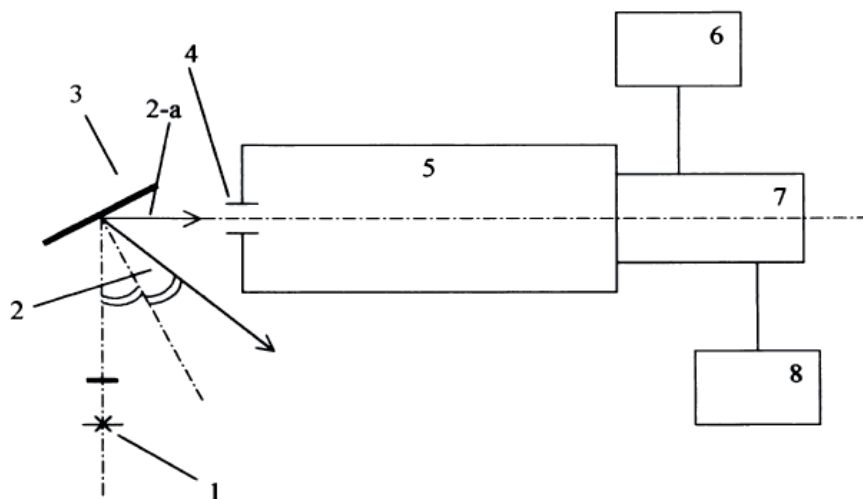
пропорциональное площади под кривой резонансного поглощения, подсчитывалось путем двойного интегрирования сигнала первой производной кривой поглощения, которое выполнялось в автоматическом режиме. Все измерения проводились при комнатной температуре относительно внешнего влагонепоглощающего эталона CrCl_3 и при температуре жидкого азота. Для определения типов координационных полиэдров, сформированных кислородом вокруг ионов ванадия, применялся метод ЯМР. Спектры ЯМР ^{51}V были записаны на импульсном Фурье-спектрометре "Bruker MSL-400" (при наложении внешнего магнитного поля $-9,4 \text{ Т}$) на резонансной частоте $105,2 \text{ МГц}$. Высокоскоростные спектры ЯМР ^{51}V (вращение образцов под магическим углом) записаны на частоте $10\text{-}15 \text{ кГц}$, с использованием барабанов из Si_3N_4 и ЯМР зондов. Химические сдвиги δ были измерены относительно внешнего эталона VOCl_3 с точностью $\pm 2 \text{ м.д.}$ Измерения проводились при комнатной температуре.

2.2.5. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Для определения оптической ширины запрещенной зоны образцов использовался метод оптической спектроскопии. Измерения проводили на спектрально-вычислительном комплексе КСВУ-12. Для получения спектров диффузного отражения образцы, помещенные в жестко закрепленную кювету, освещали светом дейтериевой лампы ДДС-30 (схема 2.1). Измерения проводили в области длин волн $200\text{-}500 \text{ нм}$. Для записи диффузной компоненты отраженного света использовался монохроматор светосильный МДР-12.

Схема 2.1

Схема получения спектров диффузного отражения.



1 – дейтериевая лампа ДДС-30; 2 – отраженная составляющая; 2-а – диффузная составляющая; 3 – кювета с образцом; 4 – фотоприемный блок; 5 – монохроматор светосильный МДР-12; 6 – источник питания; 7 – фотоэлектронный умножитель ФЭУ-100; 8 – микроамперметр ЩА-300.

Для срезания высших порядков дифракции применяли блок сменных светофильтров, а также фильтр УФС-5. В качестве приемника излучения использовали фотоэлектронный умножитель ФЭУ-100. В качестве эталона был выбран порошок оксида магния (MgO). Для определения границы фундаментального поглощения применяли метод разностной спектроскопии [58]: из спектра эталона вычитали спектр образца. По границе фундаментального поглощения рассчитывали оптическую ширину запрещенной зоны образцов. Погрешность в определении данной величины не превышала 1,5 %.

3. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ M_2O_3 - V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5

Четырехкомпонентные системы были исследованы методом сечений. Каждое сечение представляет собой треугольник. Число исследуемых сечений зависит от сложности систем ограничения, составляющих четырехкомпонентные системы. Количество исследуемых составов в каждом сечении зависит от сложности изучаемого участка системы. Каждое сечение было рассмотрено в субсолидусной области. Идентификация фазового состава образцов осуществлялась методом рентгенофазового анализа (излучение $Cu_{K\alpha}$) и ИК спектроскопии по известным данным [1, 59]. Достижение равновесного состояния гарантировалось идентичностью повторных рентгенограмм, полученных на заключительной стадии синтеза при высоких температурах. Согласно полученным данным построена общая картина фазовых соотношений в каждом тетраэдре.

3.1. СИСТЕМА Sc_2O_3 - V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5

Для изучения данной четырехкомпонентной системы было рассмотрено 5 сечений: $ScVO_4$ - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 , Sc_2O_3 - V_2O_5 - β - $Ta_{2-2x}Nb_{2x}O_5$, $ScNbO_4$ - $NbVO_5$ - $ScTa_2VO_9$, $ScTaO_4$ - $ScNb_2VO_9$ - $TaVO_5$, $ScNbO_4$ - $TaNbV_2O_{10}$ - $ScTaO_4$ и две тройные системы ограничения: Sc_2O_3 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 , Nb_2O_5 - V_2O_5 - Ta_2O_5 .

Система Sc_2O_3 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 . Исследование фазового состава сечений: $Sc_6NbO_{11.5}$ - $Sc_6TaO_{11.5}$; $Sc_6TaO_{11.5}$ - $Sc_{5.5}Nb_{1.5}O_{12}$; $Sc_{5.5}Nb_{1.5}O_{12}$ - Sc_3TaO_7 ; $ScNbO_4$ - Sc_3TaO_7 ; $ScNbO_4$ - α - $Nb_{2-2x}Ta_{2x}O_5$ и $ScTaO_4$ - β - $Ta_{2-2x}Nb_{2x}O_5$.

$_{2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$ показало их соответствие реальным фазовым соотношениям (рис. 3.1). Изучение фазового состава сечения: $\text{ScNbO}_4\text{-ScTaO}_4$ зафиксировало образование непрерывного ряда твердых растворов $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ($x=0\text{-}1$). Рентгенограммы приведены на рис. П.1, П.2 (Приложение). Составы $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ получали при ступенчатом повышении температуры: 900 °C- в течение 26 ч, 1100 °C – 23 ч, 1200 °C – 38,5 ч, 1250 °C – 18 ч, 1300 °C – 19 и 1360 °C – 7 ч. Был произведен расчет параметров элементарной ячейки. Расчет произведен для моноклинной решетки типа вольфрамита по четко сформированным пикам. Результаты вычислений приведены в табл. 3.1 и на рис.3.1.

На графике зависимости изменения параметров видно, что с ростом x происходит небольшое увеличение параметров: a – от 4,763 до 4,791 Å, c – от 5,074 до 5,106 Å, V – от 134,967 до 136,358 Å³. Положительное отклонение параметра b от прямолинейной зависимости свидетельствует, по-видимому, о сегрегации однотипных ионов (Nb^{5+} , Ta^{5+}). Сегрегация приводит к незначительному увеличению параметров элементарной ячейки по сравнению с величинами, ожидаемыми при статистическом распределении ионов. На основании полученных данных проведена триангуляция системы $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (рис. 3.2). Выявлены области двух- и трехфазного сосуществования.

Таблица 3.1

Параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$.

x	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	β°
0,00	4,763	5,588	5,074	134,967	88,06
0,12	4,758	5,577	5,076	134,599	87,86
0,22	4,773	5,600	5,081	135,728	88,08
0,32	4,768	5,598	5,084	135,622	88,08
0,42	4,770	5,609	5,085	135,978	88,15
0,5	4,773	5,617	5,091	135,606	88,05
0,62	4,766	5,609	5,088	135,929	87,97
0,72	4,768	5,606	5,092	136,024	88,02
0,82	4,779	5,581	5,101	135,948	87,77
1,00	4,791	5,577	5,106	136,358	88,17

Погрешность определения параметров: a, c равна $\pm 0,008$, b – $\pm 0,01$ Å.

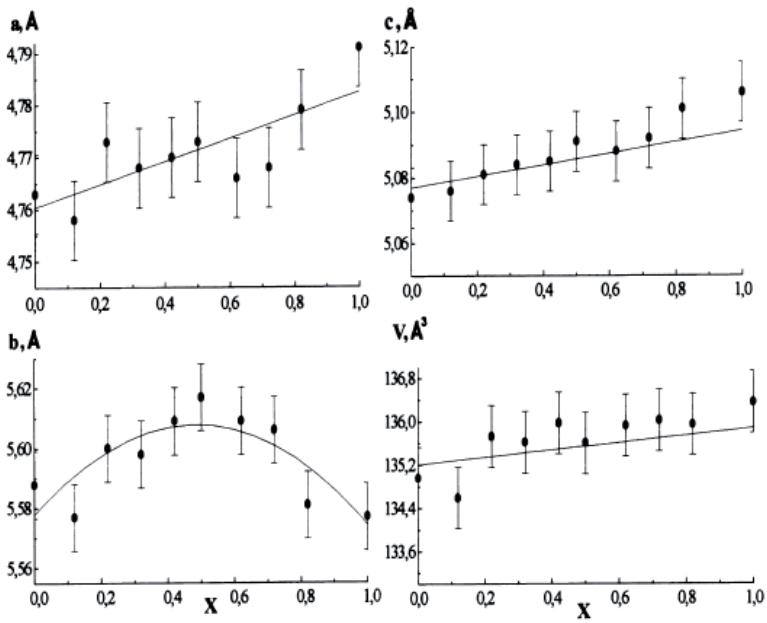


Рис. 3.1. Концентрационная зависимость параметров
элементарной ячейки твердых растворов $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$.

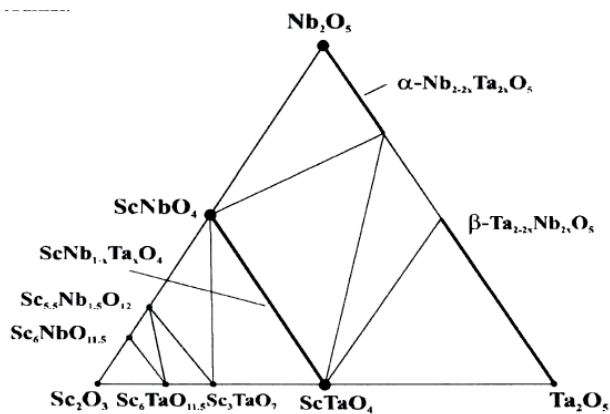


Рис. 3.2. Фазовые соотношения в системе Sc_2O_3 - Ta_2O_5 -

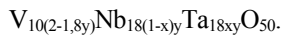
Nb_2O_5 в субсолидусной области до 1400 °C.

3.1.1. СИСТЕМА $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$

Исследование проведено на основании уже известных данных о системе до 950°C [38]. Благодаря изоструктурности соединений $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}$, $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$ (рис. 3.3), отмеченной в работе [38] было предположено, что в рассматриваемом треугольнике существует область двумерного твердого раствора, ограниченная этими соединениями. Для проверки данного предположения получено 4 образца (рис. 3.3, табл. 3.2). Синтез проводился при 600 и 900°C в течение $16,5$ и 12 ч соответственно. РФА показал, что все образцы идентичны соединению $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ (рис. 3.4) [60]. На основании полученных данных был сделан вывод о существовании области твердых растворов на основе соединения $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$. Общая формула полученных растворов $\text{V}_{10(2-1,8y)}\text{Nb}_{18(1-x)y}\text{Ta}_{18xy}\text{O}_{50}$ ($x=0-1$, $y=0,555-1$). Рентгенограмма состава $\text{V}_{10(2-1,8y)}\text{Nb}_{18(1-x)y}\text{Ta}_{18xy}\text{O}_{50}$ ($x=0,5$; $y=0,733$) приведена на рис. П.3 (Приложение). Структура твердых растворов тетрагональная, пр. гр. $I4$. Поэтому расчет был проведен для тетрагональной ячейки. Расчет производился по четко сформированным пикам. Результаты вычислений приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Параметры элементарной ячейки твердых растворов



Состав	a, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$	15,697	3,821	941,5
$\text{VTa}_9\text{O}_{25}$	15,7	3,83	944,1
$\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}$	15,61	3,82	930,8
$\text{V}_{10(2-1,8y)}\text{Nb}_{18(1-x)y}\text{Ta}_{18xy}\text{O}_{50}$ (x=0,25; y=0,7775) - 1	15,662	3,806	933,7
$\text{V}_{10(2-1,8y)}\text{Nb}_{18(1-x)y}\text{Ta}_{18xy}\text{O}_{50}$ (x=0,75; y=0,7775) - 2	15,648	3,811	933,4
$\text{V}_{10(2-1,8y)}\text{Nb}_{18(1-x)y}\text{Ta}_{18xy}\text{O}_{50}$ (x=0,5; y=0,555) - 3	15,7	3,81	939,1
$\text{V}_{10(2-1,8y)}\text{Nb}_{18(1-x)y}\text{Ta}_{18xy}\text{O}_{50}$ (x=0,5; 0,733) - 4	15,665	3,812	935,4

Погрешность определения параметров: a – ±0,006, c – ±0,002 Å.



Рис. 3.3. Фазовые соотношения в системе $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$
в субсолидусной области до 950 °С; 1-4 см. табл. 3.2.

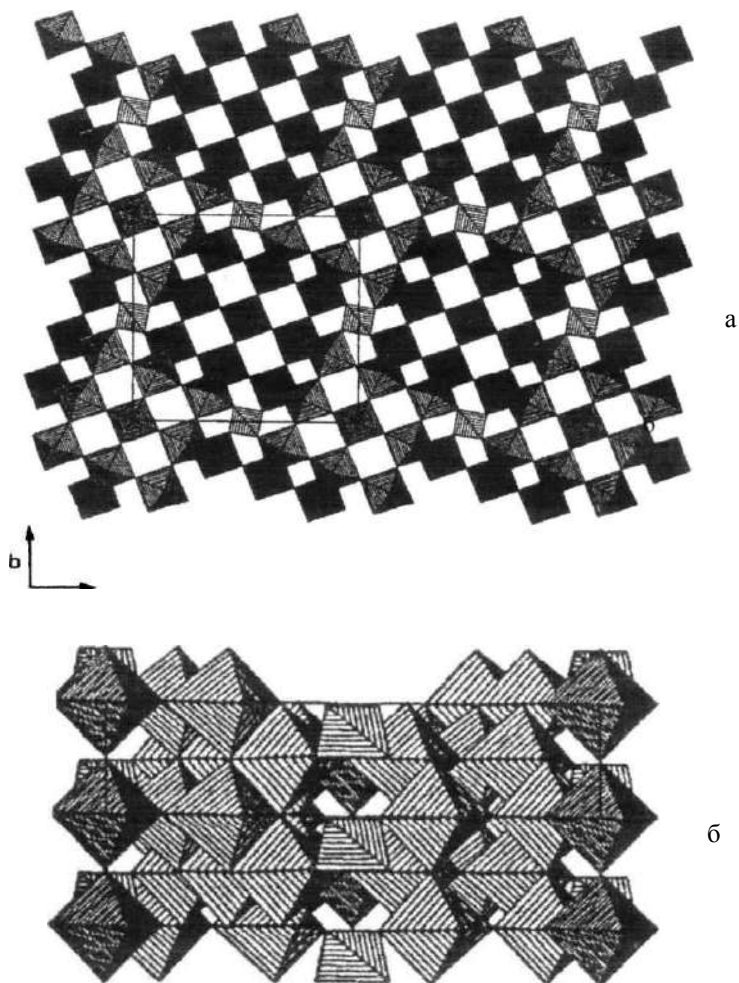


Рис. 3.4. Кристаллическая структура VM_9O_{25} ($M=Nb, Ta$) [60]: а – проекция координационных полиэдров VO_4 и MO_6 в направлении оси (001) , б – в направлении (010) .

Система $ScVO_4-Nb_2O_5-Ta_2O_5$. Исследование фазового состава сечений $Ta_2O_5-ScNb_2VO_9$, $\beta-Ta_{2-2x}Nb_{2x}O_5-ScNb_2VO_9$, $\alpha-Nb_{2-2x}Ta_{2x}O_5-ScNb_2VO_9$ показало соответствие их реальным фазовым соотношениям в системе. Изучение сечения $ScTa_2VO_9-ScNb_2VO_9$ выявило образование непрерывного ряда твердых растворов состава $ScNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$ ($x=0-1$) (рис. П.4-П.6, Приложение). Получение $ScNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$ производилось при температуре 600 °С в течение 5,5 ч, 900 °С – 21 ч. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что соединения $ScNb_2VO_9$ и $ScTa_2VO_9$ изоструктурны соединениям VNb_9O_{25} и VTa_9O_{25} соответственно. Рассчитаны параметры элементарной ячейки данных твердых растворов. Соединение VNb_9O_{25} относится к тетрагональной сингонии (пр. гр. I4): $a=15,697$, $c=3,821$ Å [60]. Поэтому расчет был проведен для тетрагональной ячейки по четко сформированным пикам. Результаты вычислений приведены в табл. 3.3 и на рис.3.5.

Таблица 3.3

Параметры элементарной ячейки твердых
растворов $ScNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$.

x	a , Å	c , Å	V , Å ³
0	15,608	3,799	925,7
0,2	15,608	3,815	929,5
0,4	15,57	3,8	921,2
0,6	15,608	3,803	926,4
0,8	15,662	3,797	919,5
1,0	15,58	3,796	921,5

Погрешность определения параметров $a \pm 0,02$, $c \pm 0,008$ Å.

На графиках зависимостей параметров элементарной ячейки от x

(рис. 3.5) можно заметить, что происходит незначительное уменьшение параметра a от 15,608 до 15,58 Å. Параметр c также уменьшается незначительно. Одновременно происходит незначительное уменьшение объема элементарной ячейки от 925,7 до 921,5 Å³. На основании полученных данных была проведена триангуляция системы ScVO₄-Nb₂O₅-Ta₂O₅ (рис. 3.6). Выявлены области двух- и трехфазного сосуществования.

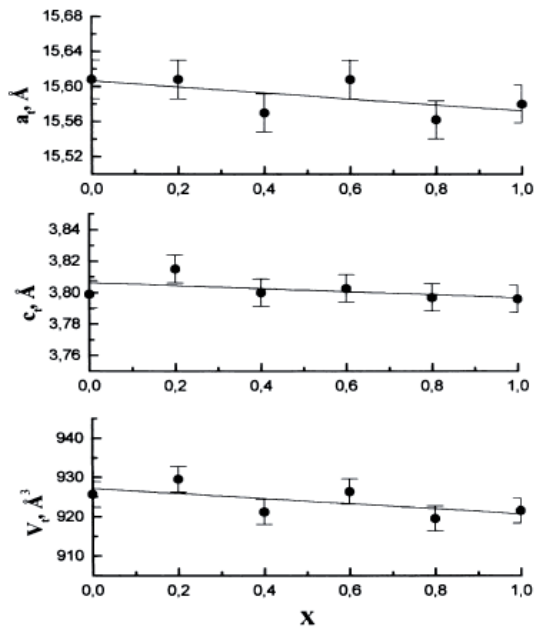


Рис. 3.5. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$.

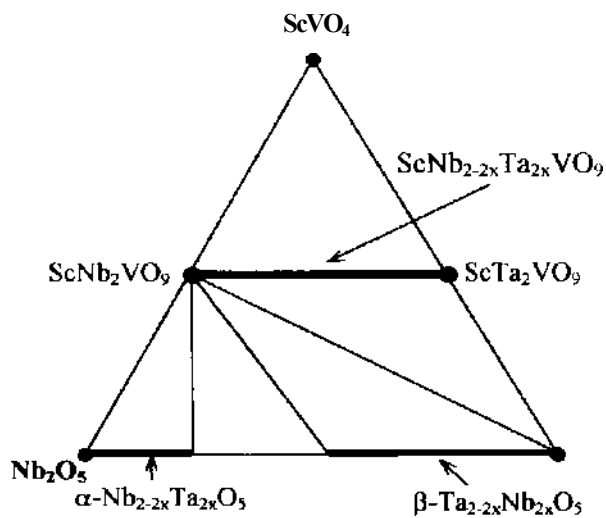


Рис. 3.6. Фазовые соотношения в системе ScVO_4 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 в субсолидусной области до 950 °C [61].

Система $Sc_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$. Основываясь на данных РФА об изоструктурности соединений $TaNbV_2O_{10}$, $ScNb_2VO_9$, $ScTa_2VO_9$, VNb_9O_{25} , $VTaO_{25}$, было предположено, что в объеме, ограниченном этими соединениями, имеет место обширная область трехмерного твердого раствора (рис.3.7, табл. 3.4) [60]. Для проверки данного предположения был получен ряд образцов во всем объеме, ограниченном указанными соединениями (табл. 3.4, рис. П.7, П.8, Приложение). Синтез осуществлялся при температуре 600 °С в течение 5,5 ч; 900 °С -21 ч. Каждое соединение в твердом растворе можно выразить общей формулой. Соединение $TaNbV_2O_{10}$ – как Me_4O_{10} или $Me_{20}O_{50}$. Соединения VNb_9O_{25} , VTa_9O_{25} – как $Me_{20}O_{50}$; $ScNb_2VO_9$, $ScTa_2VO_9$ – как Me_4O_9 или $Me_{20}O_{45}$, где $Me_4 = Ta+Nb+V_2 = Sc+Nb_2+V = Sc+Ta_2+V$; $Me_{20} = 5(Ta+Nb+V_2) = 5(Sc+Nb_2+V) = 5(Sc+Ta_2+V) = 2(V+Nb_9) = 2(V+Ta_9)$.

Проследим процессы замещения в системах ограничения области твердого раствора. В системах $TaNbV_2O_{10}-ScR_2VO_9$ ($R=Ta, Nb$) (рис. 3.7) происходит замещение тантала или ниобия, а также части ванадия скандием по вакансионному механизму (фаза $Me_{20}O_{50}$ замещается фазой $Me_{20}O_{45}$). Радиусы элементов скандия и ванадия, существенно отличаются ($r_{Sc^{3+}}=0,0745$ нм (КЧ=6), $r_{V^{5+}}=0,0355$ для КЧ=4 и 0,054 нм для КЧ=6) [62]. Тем не менее замещение части ванадия скандием возможно, если скандий имеет КЧ=4 (поскольку структура $TaNbV_2O_{10}$, аналогично VNb_9O_{25} или VTa_9O_{25} состоит из ванадиевых тетраэдров). Радиус скандия с КЧ=4 меньше, чем для скандия с КЧ=6.

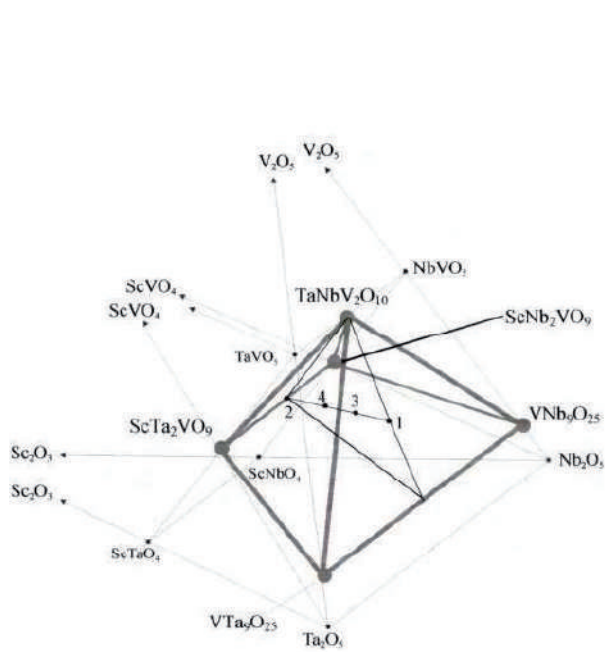


Рис. 3.7. Фрагмент системы $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ с областью твердых растворов на основе $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ (выделенная область): 1-4 см. табл. 3.4.

При этом также происходит замещение части кислорода в структуре $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}$ с образованием кислородных вакансий. Поэтому замещение ванадия осуществляется по следующему механизму: $\text{V}^{5+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sc}^{3+} + \square$, ниобия или тантала по механизму $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}$.

В системах $\text{VR}_9\text{O}_{25}\text{-ScR}_2\text{VO}_9$ замещение проходит по сходному механизму. В них часть ниобия или тантала замещается скандием и ванадием: $\text{Ta}^{5+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sc}^{3+} + \square$, $\text{Nb}^{5+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sc}^{3+} + \square$, $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{5+}$, $\text{Ta}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{5+}$. В целом во всем объеме происходят, по-видимому, более сложные процессы замещения с участием всех вышеперечисленных схем. Конкретный механизм замещения зависит от выбора направления замещения в данной системе.

Таблица 3.4

Параметры элементарной ячейки твердых растворов
на основе $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$.

Состав	a, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$	15,697	3,821	941,5
$\text{VTa}_9\text{O}_{25}$	15,7	3,83	944,1
$\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}$	15,61	3,82	930,8
1 - $\text{Nb}_{1,319}\text{Ta}_{1,319}\text{V}_{1,361}\text{O}_{10}$	15,662	3,81	934
ScNb_2VO_9	15,61	3,8	926
ScTa_2VO_9	15,58	3,796	921,4
2 - ScNbTaVO_9	15,58	3,803	923
3 - $\text{Sc}_{0,36}\text{Nb}_{1,24}\text{Ta}_{1,24}\text{V}_{1,16}\text{O}_{9,64}$	15,636	3,812	932,1
4 - $\text{Sc}_{0,8}\text{Nb}_{1,04}\text{Ta}_{1,04}\text{V}_{1,12}\text{O}_{9,2}$	15,624	3,81	930,2

Погрешность определения параметров: $a - \pm 0,02$, $c - \pm 0,008$ Å.

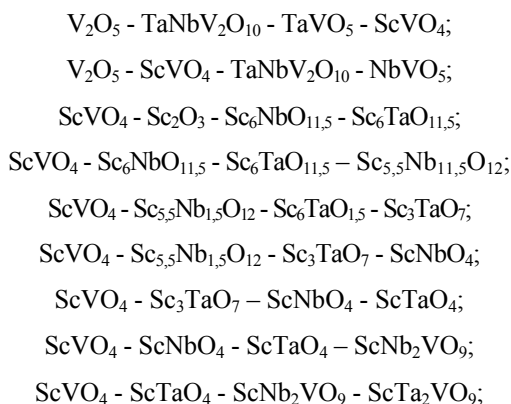
На рис. 3.8 представлены фазовые соотношения в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 950 °С. Известно, что с

повышением температуры согласно правилу Вант-Гоффа и уравнению Аррениуса скорость химических реакций увеличивается [57]. Поэтому можно полагать, что при нагревании смеси исходных компонентов термодинамическое равновесие наступает тем быстрее, чем выше температуры реакций. В рассматриваемой четырехкомпонентной системе в условиях изотермического обжига при температуре 900 °С равновесие достигается за 20-30 ч.

Для сравнения: при той же температуре равновесие в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ достигается за более чем 60 ч [63], в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ – более чем 100 ч [64], в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ – 6-8 ч [29]. В системах $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ равновесие достигается за более чем 60 ч [64].

Обнаружено, что образование ванадатониобата скандия ScNb_2VO_9 и твердых растворов на его основе начинается при 700 °С. При температурах выше 950 °С происходит разложение ScNb_2VO_9 на ортониобат ScNbO_4 и фазу NbVO_5 [61].

Проведена тетраэдрация системы и установлены следующие элементарные тетраэдры:



$\text{ScVO}_4 - \text{ScTa}_2\text{VO}_9 - \text{ScNb}_2\text{VO}_9 - \text{TaNbV}_2\text{O}_{10};$
 $\text{ScVO}_4 - \text{ScNb}_2\text{VO}_9 - \text{NbVO}_5 - \text{TaNbV}_2\text{O}_{10};$
 $\text{ScVO}_4 - \text{ScTa}_2\text{VO}_9 - \text{TaVO}_5 - \text{TaNbV}_2\text{O}_{10};$
 $\text{ScTaO}_4 - \text{Ta}_2\text{VO}_5 - \beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5 - \text{ScNb}_2\text{VO}_9;$
 $\text{ScTaO}_4 - \text{ScNbO}_4 - \text{ScNb}_2\text{VO}_9 - \beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5;$
 $\text{ScNbO}_4 - \text{ScNb}_2\text{VO}_9 - \beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5 - \alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5;$
 $\text{ScNbO}_4 - \text{ScNb}_2\text{VO}_9 - \alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{VO}_5;$
 $\text{ScNb}_2\text{VO}_9 - \text{Nb}_2\text{VO}_9 - \text{VNb}_9\text{O}_{25} - \alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5;$
 $\text{ScNb}_2\text{VO}_9 - \text{VNb}_9\text{O}_{25} - \alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5 - \beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5;$
 $\text{ScNb}_2\text{VO}_9 - \text{VNb}_9\text{O}_{25} - \beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5 - \text{VTa}_9\text{O}_{25};$
 $\text{ScNb}_2\text{VO}_9 - \beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5 - \text{VTa}_9\text{O}_{25} - \text{Ta}_2\text{VO}_5;$
 $\text{ScNb}_2\text{VO}_9 - \text{ScTa}_2\text{VO}_9 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{VTa}_9\text{O}_{25};$
 $\text{ScNb}_2\text{VO}_9 - \alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5 (x=0,0,25) - \text{VNb}_9\text{O}_{25};$
 $\text{ScTa}_2\text{VO}_9 - \text{TaNbV}_2\text{O}_{10} - \text{TaVO}_5 - \text{VTa}_9\text{O}_{25};$
 $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10} - \text{NbVO}_5 - \text{ScNb}_2\text{VO}_9 - \text{VNb}_9\text{O}_{25}.$

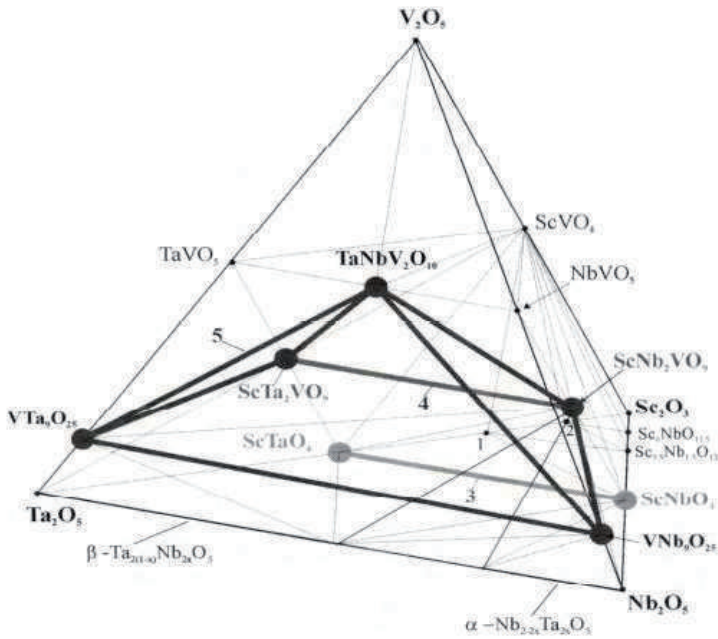


Рис. 3.8. Фазовые соотношения в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 950°C : 1 – Sc_3TaO_7 ; 2 – $\text{Sc}_6\text{TaO}_{11.5}$; 3 – $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$; 4 – $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$; 5 – область твердых растворов на основе $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$.

В данной системе отмечено образование непрерывных рядов твердых растворов, а также области трехмерного твердого раствора. Фазообразование в системе относительно несложное, что подтверждено тетраэдрией системы (обнаружено 24 элементарных тетраэдра).

3.2. СИСТЕМА $Y_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$

Для изучения данной системы было исследовано 8 сечений: $Y_2O_3-V_2O_5-\beta-Ta_{2(1-x)}Nb_{2x}O_5$, $YVO_4-Nb_2O_5-Ta_2O_5$, $Nb_2O_5-V_2O_5-YTaO_4$, $Ta_2O_5-V_2O_5-YNbO_4$, $Y_2O_3-TaVO_5-Nb_2O_5$, $YTaO_4-YNbO_4-TaNbV_2O_{10}$, $YTaO_4-TaNbV_2O_{10}-Ta_2O_5$, $TaVO_5-YNb_2VO_9-YTaO_4$.

Система $YVO_4-Nb_2O_5-Ta_2O_5$. Изучение сечения $YNb_2VO_9-YTa_2VO_9$ показало образование ограниченных рядов твердых растворов состава $YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$ ($x=0-0,6$) (рис. П.9, П.10) [65]. Синтез $YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$ осуществлялся при температурах: 600 °С в течение 10,5 ч; 700 °С – 12 и 1000 °С – 35,5 ч. Со стороны YTa_2VO_9 образования твердых растворов не обнаружено. Как уже было выше отмечено, соединение YTa_2VO_9 имеет две кристаллические модификации: α и β [34]. Модификация α - YTa_2VO_9 по структуре близок к $LaTa_2VO_9$, а, β - YTa_2VO_9 – к $ScTa_2VO_9$. В нашем случае (при температуре до 1200 °С) в YTa_2VO_9 образуются обе фазы (α и β). При более высоких температурах (выше 1100 °С) преобладает α - YTa_2VO_9 , при низких (ниже 1100 °С) – β - YTa_2VO_9 .

На основании сходства рентгенограмм соединений $V_3Nb_{17}O_{50}$ и YNb_2VO_9 было сделано предположение, что эти соединения имеют одинаковый тип структуры. Соединение $V_3Nb_{17}O_{50}$ относится к тетрагональной сингонии, параметры элементарной ячейки: $a=15,702 \text{ \AA}$, $c=3,825 \text{ \AA}$ [66]. Поэтому расчет был проведен для тетрагональной ячейки.

Расчет произведен по четко сформированным пикам. Результаты вычислений приведены в табл. 3.5 и на рис. 3.9.

Таблица 3.5

Параметры элементарной ячейки твердых
растворов $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$.

x	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
0	15,672	3,836	942,2
0,2	15,664	3,820	937,3
0,4	15,662	3,813	935,3
0,6	15,652	3,802	933,5

Погрешность определения параметров:

$a - \pm 0,005, c - \pm 0,003 \text{\AA}$.

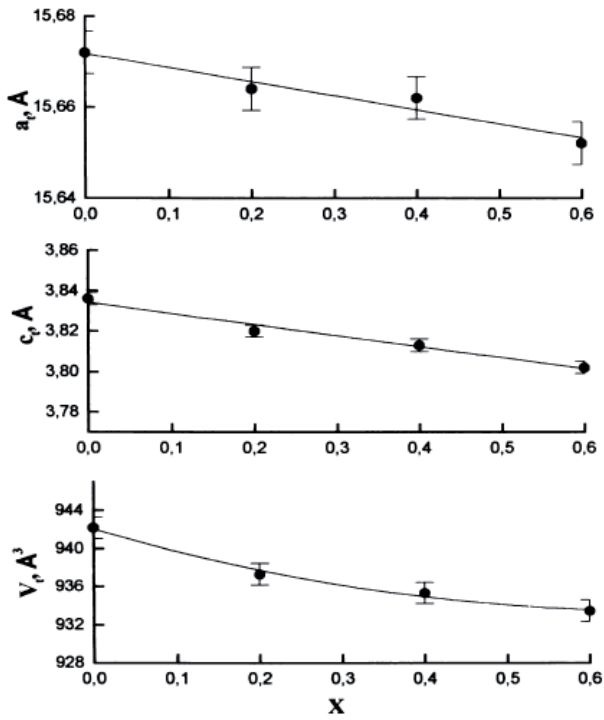


Рис. 3.9. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$.

На графиках зависимостей изменения параметров элементарной ячейки можно заметить, что в диапазоне $x=0-0,6$ происходит уменьшение параметра a от 15,672 до 15,652 Å, c от 3,836 до 3,802 Å и V от 938,562 до 933,458 Å³. Это свидетельствует о том, что с увеличением содержания тантала в данных твердых растворах происходит сжатие их элементарной ячейки.

Показано, что образование твердых растворов проходит через промежуточную фазу YVO_4 (при температуре 700 °C), которая затем вступает в реакцию с Nb_2O_5 и Ta_2O_5 при температурах выше 950 °C, образуя твердый раствор [61].

В работе [66] сообщается о существовании соединения $Y_3Ta_{17}O_{50}$, изоструктурного $YNb_{17}O_{50}$. Данная фаза также очень схожа по структуре с фазой $Ta_{18}V_2O_{50}$. Сопоставление дифрактограмм соединений YTa_2VO_9 (α и β фазы) и $Ta_{18}V_2O_{50}$ не показало их заметной аналогии.

В ходе исследования были обнаружены следующие фазовые соотношения: $YNb_2VO_9-\alpha-Nb_{2(1-x)}Ta_{2x}O_5$, $YNb_2VO_9-\beta-Ta_{2(1-x)}Nb_{2x}O_5$, $YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9-\beta-Ta_{2(1-x)}Nb_{2x}O_5$, $YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9-Ta_2O_5$, $YTa_2VO_9-YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$. На основании полученных данных была проведена триангуляция системы $YVO_4-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ (рис. 3.10) [88].

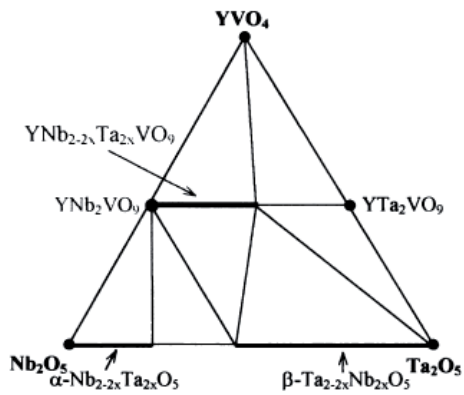


Рис. 3.10. Фазовые соотношения в системе YVO_4 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5

в субсолидусной области до 1100 °С.

Система $Y_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$. В ходе исследования данной четырехкомпонентной системы была обнаружена обширная область трехмерного твердого раствора на основе VNb_9O_{25} , аналогичная области в системе со скандием. Синтез проводили при температурах 600 и 900 °С в течение 16,5 и 12 ч соответственно. Эта область ограничена оксидами: VNb_9O_{25} , $TaNbV_2O_{10}$, VTa_9O_{25} , $Y_{0,58}Nb_{0,16}Ta_{1,84}V_{1,42}O_{9,42}$ (А) и $Y_{0,668}Nb_{1,108}Ta_{1,108}V_{1,108}O_{9,332}$ (В) (рис. 3.11, табл. 3.6, рис. П.11, Приложение). Механизм образования данных твердых растворов во многом схож с аналогичным в системе со скандием, только замещение по схемам $V^{5+} + O^{2-} \leftrightarrow Y^{3+} + \square$, $Ta^5 + O^{2-} \leftrightarrow Y^{3+} + \square$, $Nb^{5+} + O^{2-} \leftrightarrow Y^{3+} + \square$, значительно затруднено из-за большого отклонения ионных радиусов замещаемых элементов (ионный радиус иттрия $r_{Y^{3+}}=0,09$ для КЧ=6 и 0,102 нм для КЧ=8 значительно отличается от радиусов ниобия и тантала $r_{Nb^{5+}}=r_{Ta^{5+}}=0,064$ (КЧ=6) и ванадия $r_{V^{5+}}=0,0355$ (КЧ=4) [67]). Поэтому область твердых растворов меньше (ограничивается оксидами А и В) по сравнению со скандиевой системой (соединения $ScNb_2VO_9$, $ScTa_2VO_9$). Можно предположить, что в системе с лантаном подобной области твердых растворов не образуется (радиусы лантана и ниобия (тантала) и ванадия сильно различаются и замещение очень затруднено).

Таблица 3.6

Параметры элементарной ячейки твердых растворов на основе $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$.

Состав	a, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$	15,697	3,821	941,5
$\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}$	15,61	3,82	930,8
$\text{VTa}_9\text{O}_{25}$	15,7	3,83	944,1
1 - $\text{Nb}_{1,319}\text{Ta}_{1,319}\text{V}_{1,361}\text{O}_{10}$	15,67	3,812	936
2 - $\text{Y}_{0,182}\text{Nb}_{1,273}\text{Ta}_{1,273}\text{V}_{1,273}\text{O}_{9,818}$	15,672	3,818	938
3 - $\text{Y}_{0,25}\text{Nb}_{1,25}\text{Ta}_{1,25}\text{V}_{1,25}\text{O}_{9,75}$	15,679	3,811	936,8
4 - $\text{Y}_{0,4}\text{Nb}_{1,2}\text{Ta}_{1,2}\text{V}_{1,2}\text{O}_{9,6}$	15,672	3,807	935,4
A - $\text{Y}_{0,58}\text{Nb}_{0,16}\text{Ta}_{1,84}\text{V}_{1,42}\text{O}_{9,42}$	15,63	3,815	931,7
B - $\text{Y}_{0,668}\text{Nb}_{1,108}\text{Ta}_{1,108}\text{V}_{1,108}\text{O}_{9,332}$	15,662	3,801	932,3

Погрешность определения параметров: $a - \pm 0,02$, $c - \pm 0,008$ Å.

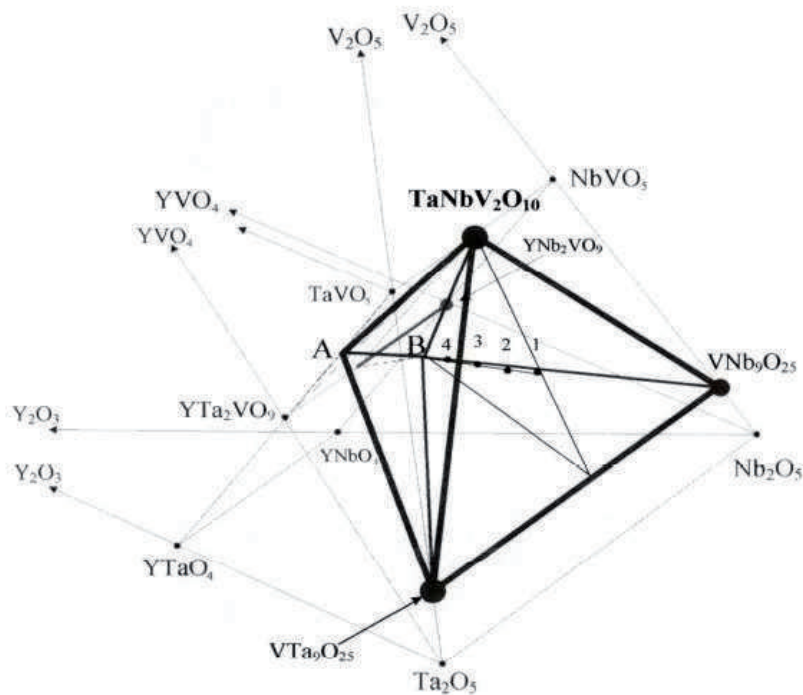
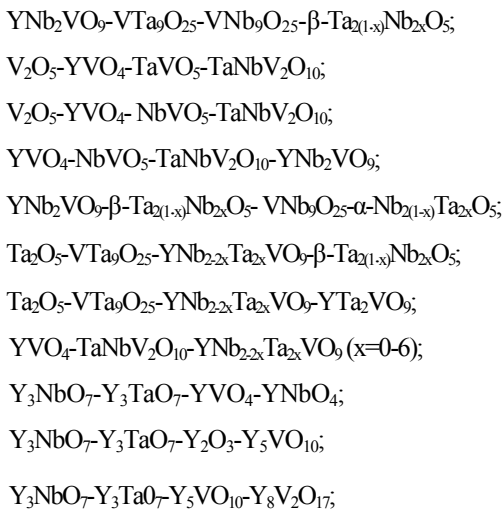


Рис. 3.11. Фрагмент системы Y_2O_3 - V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 с областью твердых растворов на основе VNb_9O_{25} (выделено): 1-4 см. в табл. 3.6.

На рис. 3.12 представлены фазовые соотношения в системе Y_2O_3 - V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 в субсолидусной области до $1100^\circ C$. В данной системе в условиях изотермического обжига при температуре $1000^\circ C$ равновесие достигается за более чем 30 ч (при температуре $950^\circ C$ – за более чем 40 ч). Для сравнения: равновесие при той же температуре в системе Y_2O_3 - Ta_2O_5 достигается за более чем 40 ч [68]; в системе Y_2O_3 - Nb_2O_5 – в течение 10-15 ч [68]. В системе Y_2O_3 - V_2O_5 равновесие достигается в течение 2-5 ч [69], тогда как системе Ta_2O_5 - V_2O_5 требуется для этого более 10 ч [64]. В системе Y_2O_3 - Nb_2O_5 - V_2O_5 равновесие при $1100^\circ C$ достигается в течение 30-40 ч, в системе Y_2O_3 - Ta_2O_5 - V_2O_5 – за более чем 40 ч [64].

Обнаружено, что при температурах выше $950^\circ C$ начинается образование ванадатонииобата иттрия YNb_2VO_9 и твердых растворов на его основе. При температурах выше $1150^\circ C$ происходит распад данного соединения с образованием ортониобата $YNbO_4$ и фазы $NbVO_5$ [61, 67].

Проведена тетраэдрация системы и установлены следующие элементарные тетраэдры:



$Y_3NbO_7-Y_3TaO_7-Y_8V_2O_{17}-YVO_4$;
 $Nb_2O_5-VNb_9O_{25}-YNb_2VO_9-\alpha-Nb_{2(1-x)}Ta_{2x}O_5$;
 $YNbO_4-YNb_2VO_9-\alpha-Nb_{2(1-x)}Ta_{2x}O_5-\beta-Ta_{2(1-x)}Nb_{2x}O_5$;
 $YNbO_4-Y_3NbO_7-Y_3TaO_7-YVO_4$;
 $Y_3TaO_7-YVO_4-YNb_{1-x}Ta_xO_4$ ($x=0-0,7$);
 $YNb_{1-x}Ta_xO_4-Y_3TaO_7-YTa_xNb_{1-x}O_4-YVO_4$;
 $YT_a_xNb_{1-x}O_4$ ($x=0-0,15$)- $Y_3TaO_7-YVO_4$;
 $YVO_4-TaNbV_2O_{10}-YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9-YTa_2VO_9$;
 $YVO_4-TaNbV_2O_{10}-TaVO_5-YTa_2VO_9$;
 $YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$ ($x=0-0,6$)- $YNbO_4-\beta-Ta_{2(1-x)}Nb_{2x}O_5$;
 $Ta_2O_5-YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9-YNbO_4-\beta-Ta_{2(1-x)}Nb_{2x}O_5$;
 $Ta_2O_5-YTa_7O_{19}-YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9-YNbO_4$;
 $YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9-YTa_2VO_9-Ta_2O_5-YTa_7O_{19}$;
 $YNbO_4-YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9-YTa_7O_{19}-YT_a_3O_9$;
 $YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9-YTa_2VO_9-YTa_7O_{19}-YT_a_3O_9$;
 $YT_a_2VO_9-YTa_3O_9-YTa_{1-x}Ta_xO_4$ ($x=0-0,15$);
 $YT_a_2VO_9-YTa_3O_9-YNb_{1-x}Ta_xO_4-YTa_xNb_{1-x}O_4$;
 $YNb_{1-x}Ta_xO_4-YTa_3O_9-YTa_2VO_9-YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$;
 $YT_a_3O_9-YNb_{1-x}Ta_xO_4$ ($x=0-0,7$)- $YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$;
 $YVO_4-YNb_{1-x}Ta_xO_4-YTa_2VO_9-YTa_xNb_{1-x}O_4$;
 $YVO_4-YNb_{1-x}Ta_xO_4-YTa_2VO_9-YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$;
 $YVO_4-YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9-YNb_{1-x}Ta_xO_4$ ($x=0-0,7$);
 $YVO_4-YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$ ($x=0-0,6$)- $YNbO_4$;
 $\alpha-Nb_{2(1-x)}Ta_{2x}O_5-YNbO_4-YNb_2VO_9-VNb_9O_{25}$;
 $TaVO_5-TaNbV_2O_{10}-YT_a_2VO_9-A$;
 $TaVO_5-VTa_9O_{25}-YT_a_2VO_9-A$;

$\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9\text{-A-B};$
 $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-NbVO}_5\text{-VNb}_9\text{O}_{25}\text{-B};$
 $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9 \text{ (}x=0\text{-}0,6\text{)}\text{-B};$
 $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-YTa}_2\text{VO}_9\text{-YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9\text{-A};$
 $\text{VTa}_9\text{O}_{25}\text{-YNb}_2\text{VO}_9\text{-TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-B};$
 $\text{NbVO}_5\text{-TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-B-YNb}_2\text{VO}_9;$
 $\text{NbVO}_5\text{-TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-VNb}_9\text{O}_{25}\text{-B};$
 $\text{NbVO}_5\text{-B-YNb}_2\text{VO}_9\text{-VNb}_9\text{O}_{25};$
 $\text{VTa}_9\text{O}_{25}\text{-YNb}_2\text{VO}_9\text{-VNb}_9\text{O}_{25}\text{-B}.$

По сравнению со скандиевой системой в данной системе образуются ограниченные ряды твердых растворов при этом протяженность твердых растворов на основе танталатов и ванадатотанталатов меньше, чем ниобатов и ванадатониобатов. В системе обнаружена трехмерная область твердых растворов, аналогичная, образующейся в системе со скандием. Однако область гомогенности данного твердого раствора в иттриевой системе меньше и ограничена оксидами: $\text{A-Y}_{0,58}\text{Nb}_{0,16}\text{Ta}_{1,84}\text{V}_{1,42}\text{O}_{9,42};$ $\text{B-Y}_{0,668}\text{Nb}_{1,108}\text{Ta}_{1,108}\text{V}_{1,108}\text{O}_{9,332}.$ Фазообразование в этой системе сложнее, чем в скандиевой. Обнаружено 46 элементарных тетраэдров.

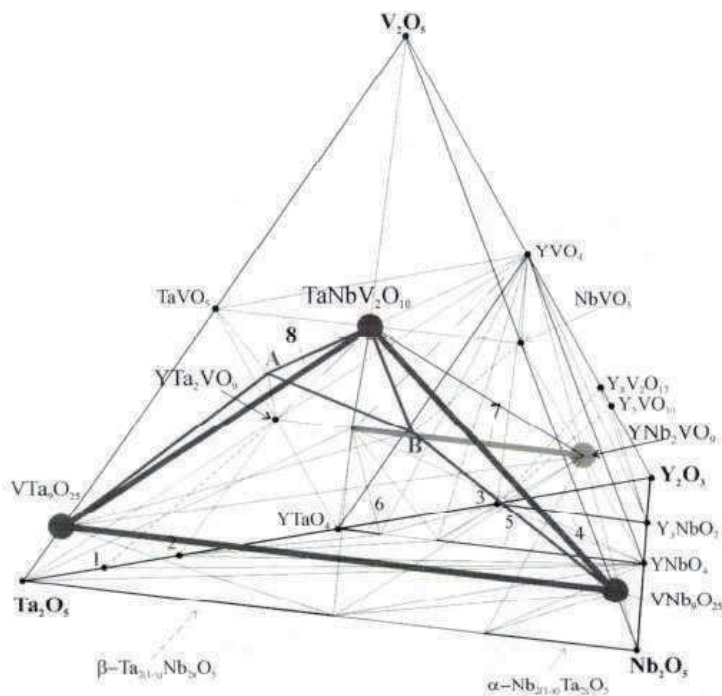


Рис. 3.12. Фазовые соотношения в системе Y_2O_3 - V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 в субсолидусной области до $1100^\circ C$ [70]: 1 – YTa_7O_9 ; 2 – YTa_3O_7 ; 3 – Y_3TaO_7 ; 4 – $Y_3Nb_{1-x}Ta_xO_7$; 5 – $YNb_{1-x}Ta_xO_4$; 6 – $YTa_{1-x}Nb_xO_4$; 7 – $YNb_2Ta_{2x}VO_9$; 8 – область твердых растворов на основе YNb_9O_{25} .

3.3. СИСТЕМА $\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Для изучения данной системы было рассмотрено 9 сечений и одна система ограничения: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{LaVO}_4\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-TaVO}_5$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-NbVO}_5$, $\text{LaNbO}_4\text{-TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-LaTaO}_4$, $\text{LaNbO}_4\text{-LaVO}_4\text{-LaTa}_3\text{O}_9$, $\text{LaTa}_3\text{O}_9\text{-LaVO}_4\text{-LaNb}_3\text{O}_9$, $\text{NbVO}_5\text{-LaTa}_2\text{VO}_9\text{-LaNbO}_4$, $\text{LaTaO}_4\text{-LaNb}_2\text{VO}_9\text{-TaVO}_5$.

Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Изучение фазового состава сечений: $\text{LaNb}_7\text{O}_{19}\text{-}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$, $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}\text{-}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$, $\text{LaNbO}_4\text{-LaTa}_3\text{O}_9$ показало их соответствие реальным фазовым соотношениям в системе. Исследование системы $\text{La}_3\text{TaO}_7\text{-La}_3\text{NbO}_7$ показало образование непрерывного ряда твердых растворов: $\text{La}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_7$ ($x=0\text{-}1$) (рис. 3.13). Он был получен при температурах 750, 1000, 1100, 1200, 1250 °C. Изотермические выдержки составили 21; 12; 12,5; 6,5; 18 ч соответственно. Соединение La_3NbO_7 имеет орторомбическую решетку, поэтому расчет параметров элементарной ячейки был произведен согласно данной симметрии решетки. Результаты вычислений приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{La}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_7$.

x	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
0	7,57	7,68	11,1	645,3
0,32	7,55	7,68	11,09	643
0,44	7,57	7,713	11,09	647,5
0,6	7,59	7,72	11,09	649,8
1,0	7,62	7,768	11,1	657

Погрешность определения параметров: $a - \pm 0,01$, $b - \pm 0,005$, $c - \pm 0,002$ Å.



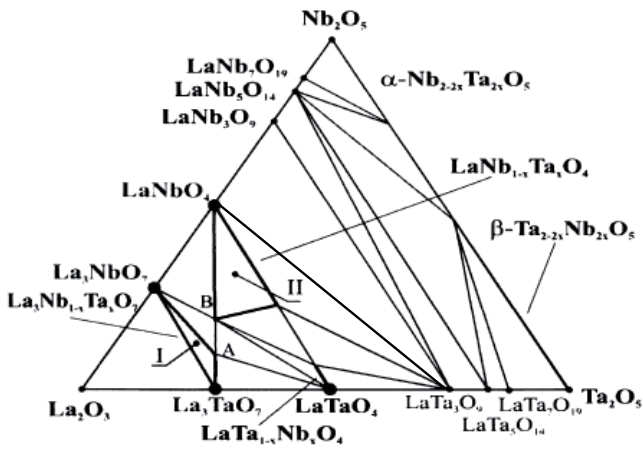


Рис. 3.13. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 1250°C [71]: I, II, A и B см. текст.

В системе $\text{LaNbO}_4\text{-LaTaO}_4$ также образуются ограниченные ряды твердых растворов: $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ($x=0\text{-}0,5$) и $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($x=0\text{-}0,15$) (рис. 3.13). Синтез твердых растворов со структурой ортоиниобата лантана осуществлялся при температурах: 750, 1000, 1100, 1200, 1225, 1250, 1275, 1300 °C, изотермические выдержки при которых составили 13; 11,5; 13; 17,5; 8; 9; 8 и 9,5 ч соответственно. Рентгенограммы приведены на рис. П. 12 и П. 13. Для данных твердых растворов были рассчитаны параметры элементарной ячейки (табл. 3.8, рис. 3.14). Согласно литературным данным соединение LaNbO_4 кристаллизуется в моноклинной сингонии (структура фергусонита) [15].

Таблица 3.8

Параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$.

x	a, Å	b, Å	c, Å	β°	V, Å ³
0	5,204	11,487	5,562	95,7	330,82
0,2	5,236	11,545	5,617	98,0	336,13
0,4	5,215	11,501	5,613	98,6	332,83
0,5	5,21	11,5	5,610	98,7	332,3

Погрешность определения параметров: $a - \pm 0,007$, $b - \pm 0,01$, $c - \pm 0,005$ Å.

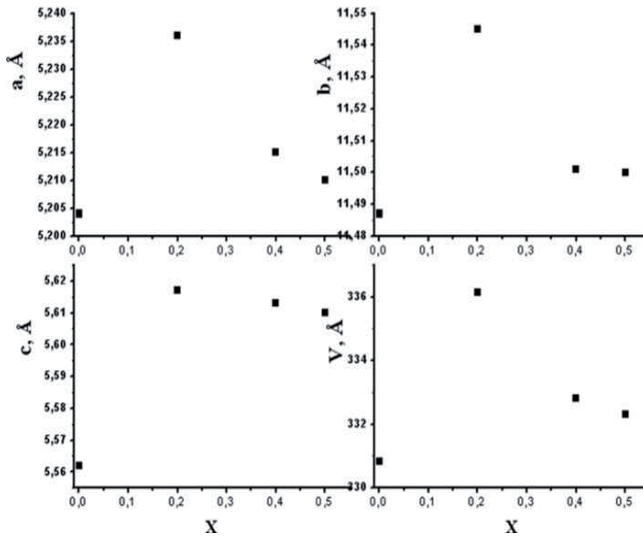


Рис. 3.14. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$.

При рассмотрении зависимостей параметров элементарной ячейки от состава можно заметить, что с ростом x параметры a , b и c изменяются нелинейно. Для всех параметров наблюдаются экстремумы вблизи состава $x=0,2$. Положительное отклонение параметров от прямолинейной зависимости свидетельствует, по-видимому, о сегрегации однотипных ионов ($\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$), которое приводит к незначительному увеличению параметров элементарной ячейки по сравнению с величинами, ожидаемыми при статистическом расположении ионов. Известно [15], что для ортониобатов РЗЭ со структурой М-фергусонита изменение параметра b связано с изменениями расстояния между осью цепочки из октаэдров NbO_6 и атомами Nb. При этом изменяются расстояния между ближайшими атомами Nb и расстояния Nb-O. Здесь атом кислорода объединяет соседние октаэдры NbO_6 . Параметр b наиболее чувствителен к изменению состава твердых растворов на основе М-фергусонита. Принимая во внимание, что в твердых растворах $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ происходит нелинейное изменение параметра b , можно предположить, что при замещении ниобия танталом в кристаллических решетках происходят аналогичные изменения: в составах с $x=0-0,2$ расстояния Nb-Nb и Nb-O увеличиваются, а в составах с $x=0,2-0,5$ расстояния Nb-Nb и Nb-O уменьшаются.

Соединение LaTaO_4 имеет две кристаллические модификации: α и β [8, 72]. Высокотемпературная (α) модификация имеет ромбическую структуру, низкотемпературная (β) – моноклинную. Полиморфный переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ осуществляется в температурном диапазоне 150-175 °С. В нашем случае образуется β -модификация (закалка до комнатной температуры). Твердый раствор $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($x=0-0,15$) синтезировали при температурах 800,

900, 1000, 1300 °С. Поэтому расчет параметров элементарной ячейки для $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ производился для моноклинной решетки, по четко сформированным пикам. Результаты вычислений приведены в табл. 3.9.

Таблица 3.9
Параметры элементарной ячейки твердых
растворов $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$.

x	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β°	$V, \text{\AA}^3$
0	7,651	5,577	7,823	101,51	327,08
0,1	7,677	5,513	7,792	99,86	324,9
0,15	7,65	5,513	7,762	99,74	322,6

Погрешность определения параметров: $a - \pm 0,001$,
 $b - \pm 0,015$, $c - \pm 0,005 \text{\AA}$.

Детальное исследование участка системы ограниченного соединениями La_3NbO_7 - La_3TaO_7 - LaTaO_4 - LaNbO_4 показало образование в нем двумерных твердых растворов (рис. 3.13): на основе La_3NbO_7 (I) (ограничен соединениями La_3NbO_7 , La_3TaO_7 и $\text{La}_{2,8}\text{Nb}_{0,4}\text{Ta}_{0,8}\text{O}_7$ (A)) и на основе LaNbO_4 (II) (ограничен соединениями LaNbO_4 , $\text{LaNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_4$ и $\text{La}_{1,3}\text{Nb}_{0,4}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_4$ (B)) [71]. Параметры элементарной ячейки состава A: $a=7,54$, $b=7,7$, $c=11,1 \text{\AA}$, $V=645 \text{\AA}^3$; состава B: $a=5,62$, $b=11,44$, $c=5,21 \text{\AA}$, $V=330,6 \text{\AA}^3$, $\beta=99,05^\circ$. Таким образом, в рассматриваемой области найдены следующие фазовые равновесия: La_3NbO_7 -B, A-B, LaTaO_4 -A, LaTaO_4 -B, $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ -B (рис. 3.14). В данных твердых растворах, скорее всего, также происходит замещение ниобия танталом и ниобия

лантаном по вакансионному механизму: $\text{Nb}^{5+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{La}^{3+} + \square$.

Анализ показал образование следующих конод $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ - β - $\text{Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$, $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ - $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$, $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ - LaTa_3O_9 , LaNb_3O_9 - LaTa_3O_9 , $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$ - β - $\text{Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$, $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ - β - $\text{Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$. Таким образом, на основании полученных данных была проведена триангуляция системы La_2O_3 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 (рис. 3.13) [71]. Выявлены области двух- и трехфазного сосуществования.

Система LaVO_4 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 . Исследованы следующие квазибинарные сечения: LaTa_2VO_9 - LaNb_2VO_9 , LaNb_2VO_9 - Ta_2O_5 , LaNb_2VO_9 - β - $\text{Ta}_{2(x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$, LaNb_2VO_9 - α - $\text{Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_5$. Анализ системы LaTa_2VO_9 - LaNb_2VO_9 показал образование в ней ограниченных рядов твердых растворов $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0-0,4$) и $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0-0,1$) (рис. 3.15). Твердые растворы $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ и $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ имеют схожие методики получения. Соединения $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ синтезировали при температурах 600, 700, 800, 1000, 1050 °С, изотермические выдержки при этом составили 10; 15; 35, 30 и 20 ч соответственно. Твердые растворы $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ получали при температурах 600, 700, 1000, 1050 °С, Изотермические выдержки составили 10; 15; 40; 30 ч.

По данным РФА (рис. 3.16) было предположено, что твердые растворы $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ имеют низкосимметричную структуру. Соединение LaTa_2VO_9 изоструктурно танталату $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$, относящемуся к гексагональной сингонии (рис. 3.17) [2]. На этом основании были рассчитаны параметры ячейки твердых растворов $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ (рис. 3.18). Расчет для гексагональной ячейки по четко сформированным пикам. Результаты расчетов приведены в табл. 3.10 и на рис. 3.19.

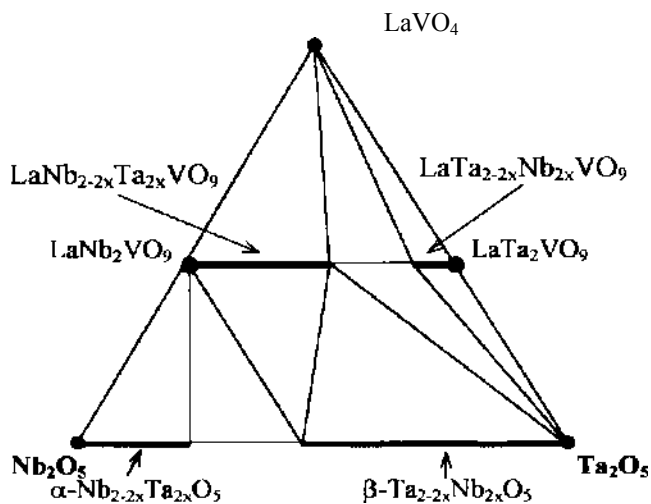


Рис. 3.15. Фазовые соотношения в системе LaVO_4 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 в субсолидусной области до 1100 °C [65].

Таблица 3.10

Параметры элементарной ячейки TP $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$.

x	a, Å	c, Å	v, Å ³	c/a
0	6,208	19,789	762,65	3,185
0,01	6,225	20,056	777,18	3,226
0,02	6,192	19,983	766,17	3,226
0,04	6,225	20,137	780,32	3,236
0,06	6,227	20,134	780,71	3,236
0,08	6,171	20,145	767,15	3,268
0,1	6,204	20,070	772,49	3,236

Погрешность определения параметров: a – $\pm 0,026$, c – $\pm 0,02$ Å.

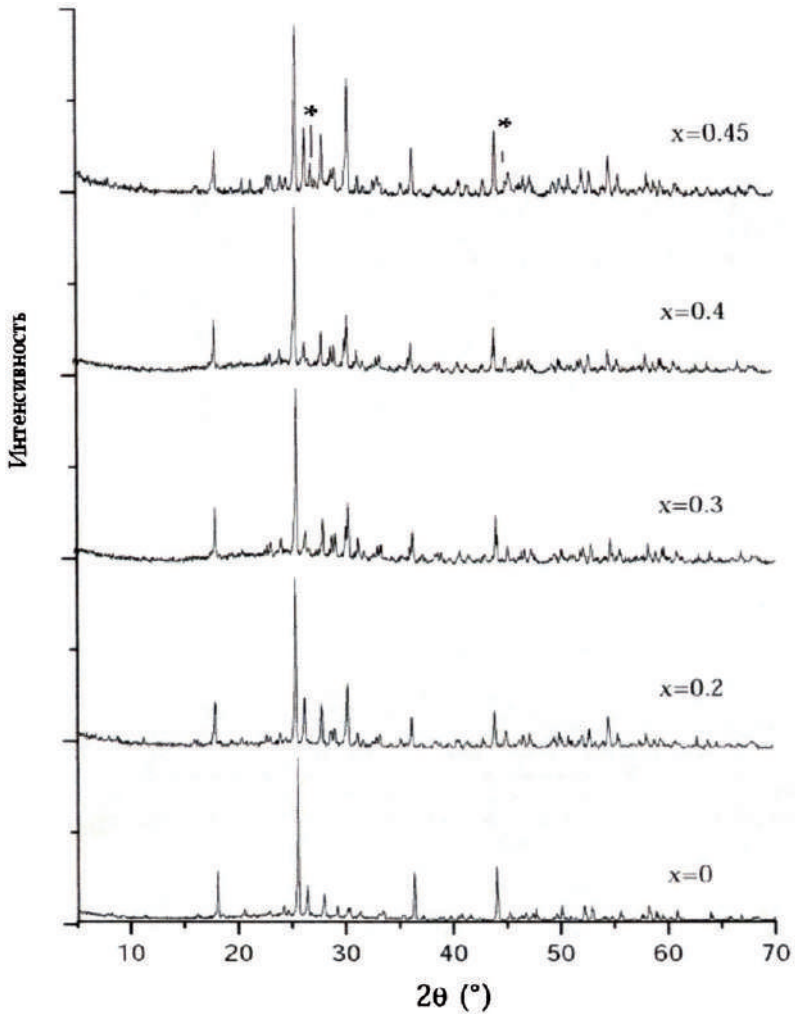


Рис. 3.16. Рентгенограммы образцов $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$:
*фаза $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$.

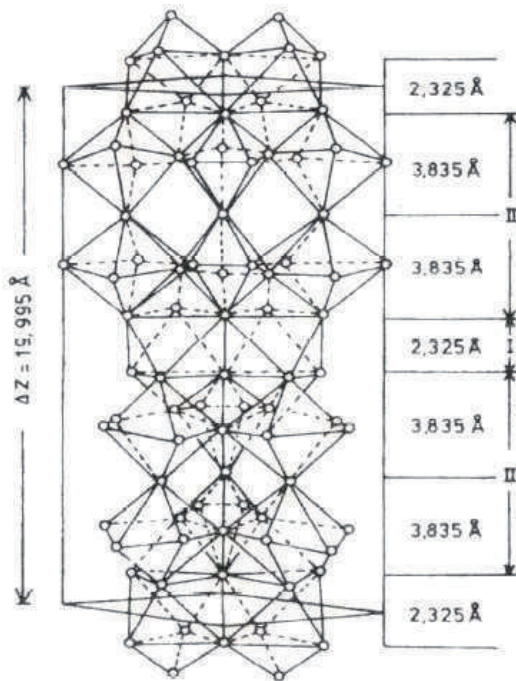


Рис. 3.17. Фрагмент структуры $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ (проекция вдоль оси (001))

[13]: $\text{O}-\text{O}$; La (КЧ=8), Ta (КЧ=6 и 7).

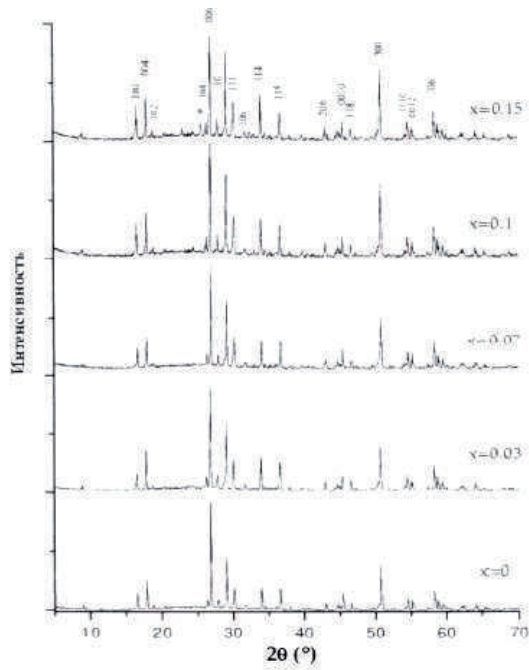


Рис. 3.18. Дифрактограммы образцов $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$:

*фаза $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$.

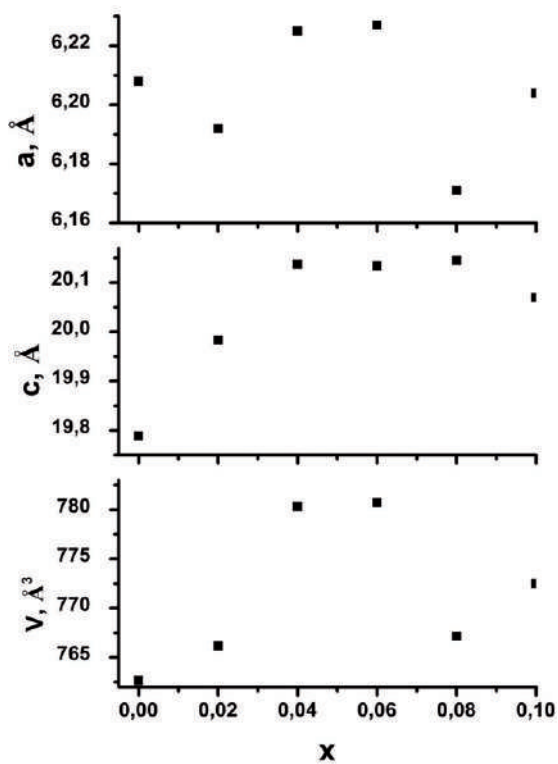


Рис. 3.19. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$.

При рассмотрении зависимостей параметров элементарной ячейки от состава можно заметить, что с ростом x параметры a , c и V изменяются нелинейно. Более значительное изменение параметров элементарной ячейки в $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ по сравнению с $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ и $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$, по видимому, связано с более существенным изменением базовой структуры LaTa_2VO_9 . Поэтому область гомогенности ТР $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ меньше, чем $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$.

В ходе исследования были обнаружены следующие фазовые равновесия: $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ - $\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$, $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ - Ta_2O_5 , $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ - Ta_2O_5 , LaVO_4 - $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$, LaVO_4 - $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$. Таким образом, на основании полученных данных была проведена триангуляция системы LaVO_4 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 (рис. 3.16) [65].

Система La_2O_3 - V_2O_5 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 . На рис. 3.20 представлены фазовые соотношения в системе La_2O_3 - V_2O_5 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 в субсолидусной области до 1100 °С [73]. В данной системе в условиях изотермического обжига при температуре 1050 °С равновесие достигается в за более чем 40 ч (при температуре 1000 °С – за более чем 50 ч). Для сравнения: в системе La_2O_3 - Nb_2O_5 равновесие при температуре 1050 °С достигается за более чем 20 ч [4]; в системе La_2O_3 - Ta_2O_5 – за более чем 100 ч [64]; в системе La_2O_3 - V_2O_5 равновесие достигается в течение 2-5 ч [29]; в системах La_2O_3 - Nb_2O_5 - V_2O_5 и La_2O_3 - Ta_2O_5 - V_2O_5 равновесие при 1050 °С достигается за более чем 30 ч [64]. Для получения равновесных фаз обжиг проводился в несколько стадий. Фазовый состав образцов контролировался на каждой стадии обжига методом РФА.

В ходе исследования в данной системе не удалось обнаружить

области твердых растворов на основе $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ (аналогично системам с иттрием и скандием). В системе отмечено образование областей двумерных твердых растворов на основе соединений LaNbO_7 , LaNbO_4 [71] и $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$. Достаточная ограниченность этих твердых растворов, обусловлена большим отклонением радиусов замещаемых ионов $\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{La}^{3+}$, $\text{Ta}^{5+} \leftrightarrow \text{La}^{3+}$, $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{La}^{3+}$. Обнаружено, что ванадатониобат лантана LaNb_2VO_9 и твердые растворы на его основе образуются уже при 1000 °С, тогда как ванадатотанталат LaTa_2VO_9 и ряд твердых растворов с этой же структурой начинают формироваться при 1050 °С. При температурах выше 1100 и 1200 °С происходит разложение LaNb_2VO_9 и LaTa_2VO_9 соответственно с образованием метаниобата и метатанталата лантана и фаз NbVO_5 , TaVO_5 , LaVO_4 [73].



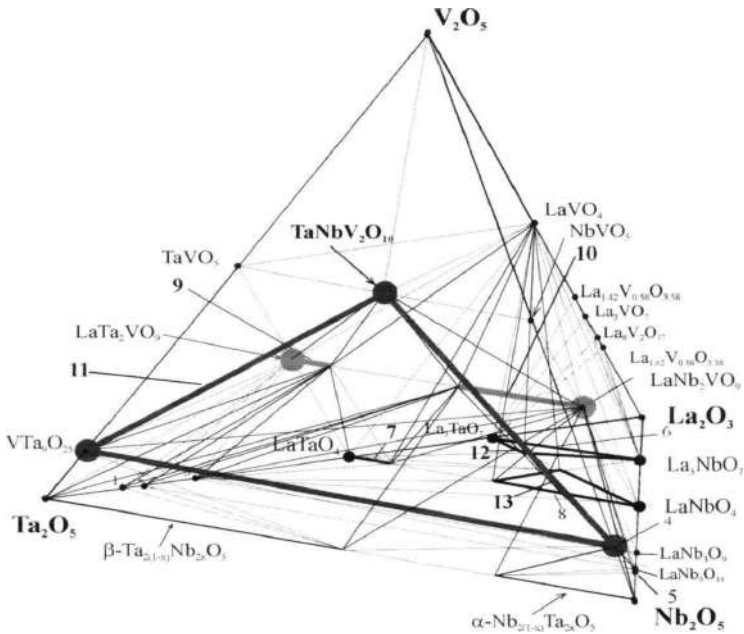


Рис. 3.20. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 1100°C [73]: 1 – $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$; 2 – LaTa_5O_4 ; 3 – LaTa_3O_9 ; 4 – $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$; 5 – $\text{LaNb}_7\text{O}_{19}$; 6 – $\text{La}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_7$; 7 – $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$; 8 – $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$; 9 – $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$; 10 – $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$; 11 – $\text{V}_{10(2-1.8y)}\text{Nb}_{18(1-x)y}\text{Ta}_{18xy}\text{O}_{50}$; 12 – область твердых растворов на основе La_3NbO_7 ; 13 – область твердых растворов на основе LaNbO_4 .

В системе установлены следующие элементарные тетраэдры:

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}_3\text{NbO}_7\text{-La}_3\text{TaO}_7\text{-La}_{1,62}\text{V}_{0,38}\text{O}_{3,38}$;
 $\text{La}_{1,62}\text{V}_{0,38}\text{O}_{3,38}\text{-La}_8\text{V}_2\text{O}_{17}\text{-La}_3\text{NbO}_7\text{-La}_3\text{TaO}_7$;
 $\text{La}_8\text{V}_2\text{O}_{17}\text{-La}_3\text{VO}_7\text{-La}_3\text{NbO}_7\text{-La}_3\text{TaO}_7$;
 $\text{La}_3\text{VO}_7\text{-La}_{1,42}\text{V}_{0,58}\text{O}_{3,58}\text{-La}_3\text{NbO}_7\text{-La}_3\text{TaO}_7$;
 $\text{La}_3\text{NbO}_7\text{-La}_3\text{TaO}_7\text{-A-La}_{1,42}\text{V}_{0,58}\text{O}_{3,58}$;
 $\text{La}_3\text{TaO}_7\text{-A-La}_{1,42}\text{V}_{0,58}\text{O}_{3,58}\text{-LaVO}_4$;
 $\text{La}_3\text{NbO}_7\text{-A-La}_{1,42}\text{V}_{0,58}\text{O}_{3,58}\text{-LaVO}_4$;
 $\text{LaTaO}_4\text{-La}_3\text{TaO}_7\text{-A-LaVO}_4$;
 $\text{A-B-La}_3\text{NbO}_7\text{-LaVO}_4$;
 $\text{La}_3\text{NbO}_7\text{-LaNbO}_4\text{-B-LaVO}_4$;
 $\text{LaTaO}_4\text{-A-B-LaVO}_4$;
 $\text{LaTaO}_4\text{-LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4\text{-B-LaVO}_4$;
 $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4\text{-LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4\text{-B-LaVO}_4$;
 $\text{LaNbO}_4\text{-LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4\text{-B-LaVO}_4$;
 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-LaVO}_4\text{-TaVO}_5\text{-TaNbV}_2\text{O}_{10}$;
 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-LaVO}_4\text{-NbVO}_5\text{-TaNbV}_2\text{O}_{10}$;
 $\text{LaVO}_4\text{-LaTaO}_4\text{-LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,1$);
 $\text{LaVO}_4\text{-LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9\text{-LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($x=0\text{-}0,15$);
 $\text{LaVO}_4\text{-LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4\text{-LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9\text{-LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$;
 $\text{LaVO}_4\text{-LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4\text{-LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,4$);
 $\text{LaVO}_4\text{-LaNb}_2\text{VO}_9\text{-LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4\text{-LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$;
 $\text{LaVO}_4\text{-LaNb}_2\text{VO}_9\text{-LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ($x=0\text{-}0,5$);
 $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9\text{-LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($x=0\text{-}0,15$)- LaTa_3O_9 ;
 $\text{LaTa}_3\text{O}_9\text{-LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9\text{-LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9\text{-LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$;
 $\text{LaTa}_3\text{O}_9\text{-LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,4$)- $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$;
 $\text{LaTa}_3\text{O}_9\text{-LaNb}_2\text{VO}_9\text{-LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4\text{-LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$;

$\text{LaTa}_3\text{O}_9\text{-LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ($x=0\text{-}0,5$)- LaNb_2VO_9 ;
 $\text{LaTa}_3\text{O}_9\text{-LaNb}_3\text{O}_9\text{-LaNb}_2\text{VO}_9\text{-LaNbO}_4$;
 $\text{TaVO}_5\text{-TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-LaVO}_4\text{-LaTa}_2\text{VO}_9$;
 $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-LaVO}_4\text{-LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,1$);
 $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-LaVO}_4\text{-LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9\text{-LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$;
 $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-LaVO}_4\text{-LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,4$);
 $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-LaVO}_4\text{-NbVO}_5\text{-LaNb}_2\text{VO}_9$;
 $\text{LaTaO}_4\text{-LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,1$)- $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$;
 $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,1$)- $\text{VTa}_9\text{O}_{25}\text{-LaTaO}_4$;
 $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,1$)- $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}\text{-Ta}_2\text{O}_5$;
 $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,1$)- $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}\text{-LaTa}_5\text{O}_{14}$;
 $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,1$)- $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}\text{-LaTa}_3\text{O}_9$;
 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-LaNb}_7\text{O}_{19}\text{-}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5\text{-LaNb}_2\text{VO}_9$;
 $\text{LaNb}_7\text{O}_{19}\text{-LaNb}_5\text{O}_{14}\text{-}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5\text{-LaNb}_2\text{VO}_9$;
 $\text{LaNb}_2\text{VO}_9\text{-LaNb}_5\text{O}_{14}\text{-}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5\text{-}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$;
 $\text{V}_2\text{Nb}_{23}\text{O}_{62}\text{-VNb}_9\text{O}_{25}\text{-}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5\text{-LaNb}_2\text{VO}_9$;
 $\text{V}_2\text{Nb}_{23}\text{O}_{62}\text{-}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5\text{-}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5\text{-LaNb}_2\text{VO}_9$;
 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{Nb}_{23}\text{O}_{62}\text{-}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5\text{-LaNb}_2\text{VO}_9$;
 $\text{VTa}_9\text{O}_{25}\text{-TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,1$);
 $\text{VTa}_9\text{O}_{25}\text{-TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9\text{-LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$;
 $\text{VTa}_9\text{O}_{25}\text{-TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,4$);
 $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9\text{-}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-VTa}_9\text{O}_{25}$;
 $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,4$)- $\text{VTa}_9\text{O}_{25}\text{-}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$;
 $\text{LaNb}_2\text{VO}_9\text{-VTa}_9\text{O}_{25}\text{-VNb}_9\text{O}_{25}\text{-}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$;
 $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-VTa}_9\text{O}_{25}\text{-VNb}_9\text{O}_{25}\text{-LaNb}_2\text{VO}_9$;
 $\text{VNb}_9\text{O}_{25}\text{-LaNb}_2\text{VO}_9\text{-TaNbV}_2\text{O}_{10}\text{-NbVO}_5$;

$\text{LaNb}_2\text{VO}_9\text{-LaTa}_3\text{O}_9\text{-LaNb}_3\text{O}_9\text{-LaNb}_5\text{O}_{14}$;
 $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9\text{-LaTa}_5\text{O}_{14}\text{-LaNb}_5\text{O}_{14}\text{-LaTa}_3\text{O}_9$;
 $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}\text{-LaNb}_5\text{O}_{14}\text{-LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9\text{-}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$;
 $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}\text{-LaTa}_5\text{O}_{14}\text{-LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9\text{-}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$;
 $\text{LaNb}_2\text{VO}_9\text{-LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9\text{-LaNb}_5\text{O}_{14}\text{-}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$.

В данной системе по сравнению, с рассмотренными выше отмечено образование ограниченных рядов и плоскостей твердых растворов. Причем области гомогенности ТР $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,4$), $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0\text{-}0,1$), $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ($x=0\text{-}0,5$) меньше, чем в системе с иттрием. Отмечено образование ограниченных полей твердых растворов в тройной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$, которое не отмечено в аналогичных системах со скандием и иттрием. Процесс фазообразования в данной системе достаточно сложен; найдено 57 элементарных тетраэдров.

3.4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ $\text{M}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$)

Рассматривая в целом изученные четырехкомпонентные системы можно заметить, что в ряду Sc-Y-La происходит постепенное усложнение фазового состава систем, наблюдается увеличение числа фаз в двойных системах, а также изменение протяженности твердых растворов в тройных и четверных системах, обусловленное, по-видимому, увеличением радиусов редкоземельных ионов (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+}). Рассмотрим это на примере систем $\text{M}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{MVO}_4\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [74].

В системах методом РФА подтверждено образование следующих

твердых растворов: $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ($x=0-1$); $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0-1$); $\text{YNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ($x=0-0,7$); $\text{YTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($x=0-0,15$); $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0-0,6$); $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ($x=0-0,5$); $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($x=0-0,15$); $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0-0,4$); $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0-0,1$); $\text{Y}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_7$ ($x=0-1$); $\text{La}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_7$ ($x=0-1$) [39, п.п. 3.1-3.3]. Согласно полученным данным видно, что граница твердых растворов со стороны ниобатов уменьшается от $x=1$ для системы со скандием до $x=0,7$ для системы с иттрием и до $x=0,5$ для системы с лантаном. Границы твердых растворов со стороны танталатов иттрия и лантана не изменяются ($x=0,15$). Аналогичные изменения наблюдаются и в четверных системах. Так, граница твердого раствора со стороны ванадатониобатов уменьшается от $x=1$ для системы со скандием, до $x=0,6$ для системы с иттрием и до $x=0,4$ для системы с лантаном. Большая величина области гомогенности твердых растворов на основе ниобата, вероятно, объясняется тем, что соединения тантала менее способны к образованию нестехиометрических фаз. Это может быть обусловлено тем, что атомы тантала проявляют тенденцию к образованию равноценных связей $\text{Ta}-\text{O}$, давая упорядоченную структуру, а атомы ниобия, наоборот, неупорядоченную, характерную для твердых растворов [75]. Большое влияние на протяженность твердых растворов оказывает химическое родство структур, образующихся в системе со скандием и отсутствие такового для системы с лантаном (система с иттрием занимает промежуточное положение между этими системами). Усложнение состава оксидов, вызванное появлением в них ванадия ($\text{MNbO}_4 \rightarrow \text{MNb}_2\text{VO}_9$ и $\text{MTaO}_4 \rightarrow \text{MTa}_2\text{VO}_9$) также оказывает влияние на протяженность твердых растворов: область гомогенности для ниобатов сужается от $x=0,7$ до $x=0,6$ в системе с иттрием и от $x=0,5$ до $x=0,4$ в системе с лантаном. Для танталатов

значение x уменьшается от 0,15 до 0,1 для системы с лантаном соответственно. По-видимому, с появлением ванадия механизм замещения $\text{Nb} \leftrightarrow \text{Ta}$ усложняется, структура $\text{MNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ и $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ претерпевает при этом большие искажения, по сравнению с $\text{MNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ и $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$. Все это в итоге оказывает влияние на протяженность твердых растворов.

При анализе четырехкомпонентных систем $\text{M}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ можно заметить, что в ряду Sc-Y-La происходит переход от систем с областью трехмерных твердых растворов (ТР) к системе с областями двумерных ТР, расположенными, главным образом, в системах ограничения. Рассмотрим это подробнее. Так в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ обнаружена область ТР на основе $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, ограниченная соединениями $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}$, ScNb_2VO_9 , ScTa_2VO_9 , $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$, $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$. Соединения $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}$, $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$, $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, как отмечалось выше, можно выразить формулой $\text{Me}_{20}\text{O}_{50}$, а соединения ScNb_2VO_9 и ScTa_2VO_9 – формулами Me_4O_9 или $\text{Me}_{20}\text{O}_{45}$. Образование данных ТР осуществляется по следующему механизму: $\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+}$, $\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}$, $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}$, $\text{Ta}^{5+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sc}^{3+} + \square$, $\text{Nb}^{5+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sc}^{3+} + \square$, $\text{V}^{5+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Sc}^{3+} + \square$, с образованием кислородных вакансий. Замещение элементов в структурах данных соединений неполное (за исключением $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}$), обусловленное значительными отклонениями радиусов ионов замещаемых веществ $\Delta r > 15\%$ [62]. Образование подобной области твердых растворов в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ носит ограниченный характер (область ограничена составами $\text{TaNbV}_2\text{O}_{10}$, $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$, $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, $\text{Y}_{0,58}\text{Nb}_{0,16}\text{Ta}_{1,84}\text{V}_{1,42}\text{O}_{9,42}$, $\text{Y}_{0,668}\text{Nb}_{1,108}\text{Ta}_{1,108}\text{V}_{1,108}\text{O}_{9,332}$ [67]. Механизм образования данных твердых растворов схож с аналогичным в системе со скандием. Меньшая область гомогенности ТР в системе с иттрием (появление составов

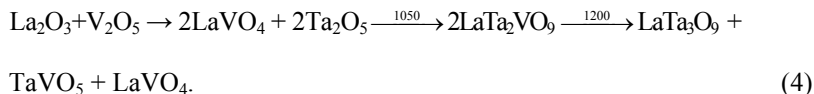
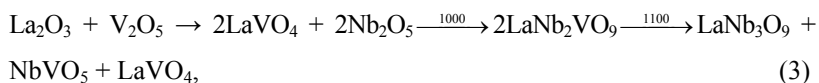
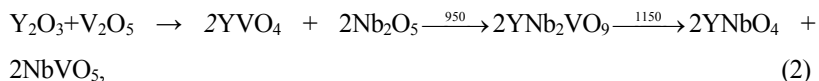
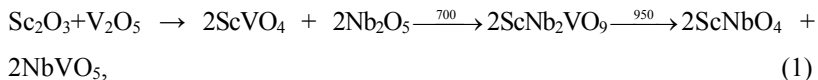
$Y_{0,58}Nb_{0,16}Ta_{1,84}V_{1,42}O_{9,42}$ и $Y_{0,668}Nb_{1,108}Ta_{1,108}V_{1,108}O_{9,332}$) обусловлено, главным образом, увеличением ионного радиуса Y [62]. Поэтому замещение: $Ta^{5+} + O^{2-} \leftrightarrow Y^{3+} + \square$, $Nb^{5+} + O^{2-} \leftrightarrow Y^{3+} + \square$, $V^{5+} + O^{2-} \leftrightarrow Y^{3+} + \square$ осуществляется в меньшей степени, чем аналогичное в системе со скандием, что обусловлено большим отклонением ионных радиусов замещаемых элементов ($\Delta r \approx 40\%$). Это значительно превышает данные для системы со скандием. Образование подобной области ТР в системе La_2O_3 - V_2O_5 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 невозможно, поскольку, замещение $Ta^{5+} + O^{2-} \leftrightarrow La^{3+} + \square$, $Nb^{5+} + O^{2-} \leftrightarrow La^{3+} + \square$, $V^{5+} + O^{2-} \leftrightarrow La^{3+} + \square$ в данной системе затруднено из-за $\Delta r > 50\%$ (при такой разнице твердые растворы замещения невозможны) [62]. Несмотря на это в тройной системе ограничения La_2O_3 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 обнаружены плоскостные твердые растворы на основе соединений $LaNbO_4$ (фергусонит) и La_3NbO_7 (веберит или дефектный флюорит) [71]. Первый ТР ограничен оксидами: La_3NbO_7 , La_3TaO_7 и $La_{2,8}Nb_{0,4}Ta_{0,8}O_7$, второй – $LaNbO_4$, $LaNb_{0,5}Ta_{0,5}O_4$ и $La_{1,3}Nb_{0,4}Ta_{0,3}O_4$. Образование первой области обусловлено замещением $Nb^{5+} \leftrightarrow Ta^{5+}$ и частичным замещением $Nb^{5+} + O^{2-} \leftrightarrow La^{3+} + \square$ несмотря на то, что при этом $\Delta r > 50\%$ [62]. Это объясняется, скорее всего, особенностями структуры соединения La_3NbO_7 , отличающимися от таковых в структуре Y_3TaO_7 (пирохлор) системы Y_2O_3 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 . В этой системе также образуются непрерывные ТР состава $YTa_{3(1-x)}Nb_{3x}O_7$ ($x=0-1$), но аналогичных областей твердых растворов не обнаружено. Основное отличие структуры пирохлора (Y_3TaO_7) от структуры типа веберита или дефектного флюорита (La_3NbO_7) проявляется в строении координационного полиэдра $Ln_{(2)}O_n$ [4]. В структуре веберита все полиэдры $Ln_{(2)}O_n$ эквивалентны, тогда как в структуре пирохлора их присутствует два типа (шести и восьмивершинники), упакованные различным способом. Полиэдры

NbO_6 и $\text{Ln}_{(1)}\text{O}_8$ более симметричны, чем аналогичные многогранники в структуре веберита. Различие структур проявляется и в положении атома $\text{O}(3)$ в анионной подрешетке. В структуре Y_3TaO_7 атом $\text{O}(3)$ расположен близко к идеальной позиции, а в структуре La_3NbO_7 атом $\text{O}(3)$ значительно сдвинут из идеального положения. В полиэдрах NbO_6 находятся 2 атома $\text{O}(3)$ и 4 атома $\text{O}(1)$ [22]. Связь этих структур проявляется в том, что дефектный флюорит при упорядочении анионных вакансий переходит в пироклор [4]. В работе [76] отмечено, что первичным продуктом при любых соотношениях Nb_2O_5 и La_2O_3 является соединение La_3NbO_7 с дефектной структурой флюорита-веберита при низких температурах (900 °C) без какого-либо изменения структуры последних. Следует отметить, что оксид La_2O_3 также обладает дефектной структурой типа флюорита. В этой же работе также говорится о возможности существования в структуре La_3NbO_7 катионов лантана с КЧ=8 и 6 на основании исследования оптических свойств. Таким образом, на основании сказанного можно полагать, что образование данной области ТР обусловлено полным замещением $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}$ и частичным замещением $\text{Nb}^{5+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{La}^{3+} + \square$ (возможно существование кислородной нестехиометрии в рассматриваемой системе). Существование аналогичной области в системе с иттрием невозможно в силу того, что, по-видимому, здесь атомы $\text{O}(3)$ очень прочно "сидят" в своих позициях. Структура менее дефектная [4], даже несмотря на то, что ионные радиусы скандия, иттрия и ниобия благоприятствуют образованию ограниченных ТР ($\Delta r=17-40\%$) [62]. То же самое относится и ко второй области ТР. Соединения LaNbO_4 и YNbO_4 относятся к одному и тому же структурному типу – фергусониту, решетку которого составляют полиэдры LnO_8 и NbO_6 [23]. Полиэдры NbO_6 соединяются друг с другом общими ребрами $\text{O}(2)–\text{O}(2)$. Каждый полиэдр LnO_8 имеет две общие вершины с

двумя соседними полиэдрами NbO_6 . Для соединений с большим ионным радиусом (к таковым можно отнести и лантан) характерна максимальная удаленность двух анионов $\text{O}(2)^{2-}$ в полиэдрах NbO_6 $(\text{Nb}-\text{O})_{\text{cp}} \sim 2,523 \text{ \AA}$, причем валентное усилие на них со стороны центрального иона минимальное. Поэтому для разрыва соответствующей связи $\text{Nb}-\text{O}$ требуется меньшая затрата энергии [4]. С уменьшением ионного радиуса РЗЭ расстояние $\text{Nb}-\text{O}$ уменьшается, сила связи увеличивается [23]. Поэтому можно предположить, что соединение LaNbO_4 может обладать нестехиометрией по кислороду, в результате которой могут образовываться плоскости твердых растворов на основе LaNbO_4 . В данных ТР наблюдаются следующие замещения: $\text{Nb}^{5+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{La}^{3+} + \square$ и $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}$. Причем с увеличением количества тантала в ТР увеличивается и количество лантана. Частичное замещение $\text{Nb} \leftrightarrow \text{La}$ происходит, как и в предыдущем случае, благодаря сильной искаженности структуры LaNbO_4 . Это, по нашему мнению, возможно, стабилизирует структуру ортониобата. Образование подобной области в системе с иттрием не отмечено, поскольку полиэдр NbO_6 в YNbO_4 близок к правильному и поэтому сильной искаженности структуры не наблюдается, отмечается только замещение $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}$ (при температуре 1450°C в системе отмечено образование непрерывного ряда ТР со структурой фергусонита) [1]. То же самое можно сказать и о системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$, в которой также не обнаружено полей твердых растворов. В ней обнаружен непрерывный ряд ТР со структурой вольфрамита ($\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$). Причина отсутствия областей двухмерных ТР заключается в равноценности связей $\text{M}-\text{O}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$). Связи $\text{M}-\text{O}$ здесь достаточно прочные. Поэтому замещение $\text{Sc} \leftrightarrow \text{M}$ затруднено. Преобладает замещение $\text{Nb} \leftrightarrow \text{Ta}$.

В системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) обнаружены

следующие последовательности образования фаз (в уравнениях (1) – (4) над стрелками указана температура) [67, 91, 73, 74]:



Реакции (1) – (4) показывают, что образование ванадатониобатов и ванадатотанталатов Sc, Y, La происходит через образование промежуточной фазы – ортованадата. Кинетика образования ортованадатов достаточно хорошо изучена [29, 30]. Первоначальное образование ортованадатов в реакциях, вероятно объясняется влиянием соотношений радиусов и зарядов ионов Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , V^{5+} и их различной диффузионной подвижностью. Согласно правилу Сена [77]: при соприкосновении двух тел направление большей скорости диффузии будет в сторону тела, в котором минимальное межатомное расстояние больше. Самым диффузионно подвижным оксидом в исследуемых четырехкомпонентных системах является оксид ванадия V_2O_5 ($T_{\text{пл}} \sim 672^\circ\text{C}$). Самыми диффузионно «неподвижными» оксидами в системах являются оксиды IIIB группы: Sc_2O_3 ($T_{\text{пл}} \sim 2403^\circ\text{C}$), Y_2O_3 ($T_{\text{пл}} \sim 2410^\circ\text{C}$), La_2O_3 ($T_{\text{пл}} \sim 2310^\circ\text{C}$) [9]. Минимальные межатомные расстояния в этих оксидах больше, чем у оксидов ниобия и тантала

(Sc—O~2,07 [78], Y—O~2,24 [79], La—O~2,38 [80], Nb—O~1,85 [81], Ta—O~1,9 Å [82]). Поэтому преимущественное направление диффузии происходит в сторону M_2O_3 с образованием в температурном интервале 600-800 °C ортованадатов $ScVO_4$, YVO_4 , $LaVO_4$. Ортованадаты при более высоких температурах 700-1050 °C вступают в реакцию с оксидами ниобия или тантала, образуя в результате ванадатониобаты и ванадатотанталаты Sc, Y, La. При еще более высоких температурах 950-1200 °C происходит разложение ванадатониобатов и ванадатотанталатов с образованием более простых структур: ортониобатов, метаниобатов и метатанталатов элементов ШВ группы.

Из уравнений реакций (1)-(4), а также с учетом времени установления равновесия в четырехкомпонентных системах (см. п.п. 3.1-3.3) видно, что взаимодействие оксидов в системе со скандием начинается при более низких температурах и протекает значительно быстрее (20-30 ч) по сравнению с аналогичной системой с иттрием (более чем 30 ч) и с лантаном (более чем 40 ч). Разные условия образования ванадатониобатов и ванадатотанталатов, а также твердых растворов на их основе объясняются, вероятно, различием структур MVO_4 , их разной реакционной способностью. Известно, что соединения $ScVO_4$ и YVO_4 имеют структуру циркона, а $LaVO_4$ — монацита [30, 83, 84]. При более детальном рассмотрении ортованадатов со структурой циркона было отмечено, что величина радиуса катиона влияет, в основном, на длины связей $M—O$ ($M=Sc, Y$) [85]. Расстояние $V—O$ в тетраэдрах практически не зависит от размера ионов M^{3+} (в среднем равно 1,71-1,73 Å). С ростом радиуса иона M^{3+} ($r_{Sc}^{3+} < r_Y^{3+}$) происходит выравнивание аксиальных и плоскостных расстояний $M—O$ [29]. Окружение катиона M^{3+} становится, более

однородным, и, следовательно, повышает устойчивость структуры при нагревании. Соединения YVO_4 и $ScVO_4$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии, $LaVO_4$ – в моноклинной. Для ортованадатов со структурой монацита в ряду Nd-Pr-Ce-La тоже наблюдается повышение устойчивости структуры монацита [84]. Таким образом, все это также оказывает влияние и на кинетику взаимодействия данных соединений с другими оксидами, в частности, с Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Так, при сравнении справочных термодинамических данных [86] образования различных соединений ниобия и тантала (карбидов, хлоридов, нитридов), отмечено, что при прочих равных условиях при образовании однотипных соединений реакции с участием Nb_2O_5 ($\Delta H^\circ_{298} = -455,2$ ккал/моль) протекают с большей скоростью, чем с участием Ta_2O_5 ($\Delta H^\circ_{298} = -488,8$ ккал/моль). Поэтому образование ванадатониобатов происходит за меньшее время по сравнению с соответствующими ванадатотанталатами. Распад ванадатониобатов скандия и иттрия происходит с образованием ортониобатов. Ванадатониобат и ванадатотанталат лантана – с образованием метаниобата и метатанталата. Таким образом, для четырехкомпонентных систем можно построить схемы последовательности фазообразования в зависимости от температуры. Для систем с Y и Sc: MVO_4 (тетрагональная) $\xrightarrow{700-950} MNb_2VO_9$ (тетрагональная) $\xrightarrow{950-1150} MNbO_4$ (моноклинная). Для системы с La: $LaVO_4$ (моноклинная) $\xrightarrow{1050} LaTa_2VO_9$ (гексагональная) $\xrightarrow{1200} LaTa_3O_9$ (тетрагональная).

Итак, на основании полученных данных сделано следующее заключение: 1). В системах M_2O_3 - V_2O_5 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 ($M=Sc, Y, La$) с увеличением радиуса иона IIIВ группы сокращается протяженность твердых растворов; 2). В трехкомпонентных системах M_2O_3 - Ta_2O_5 -

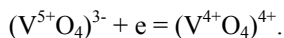


Nb_2O_5 с увеличением радиуса иона M^{3+} отмечается увеличение или дефектности структуры ниобатов и ТР на их основе, связанное, с увеличением межатомных расстояний в исходных ниобатах, что также влияет на протяженность ТР; 3). В четырехкомпонентных системах с увеличением радиуса иона M^{3+} происходит усложнение фазового состава, связанное с увеличением количества фаз в двойных системах ограничения и уменьшением протяженности ТР; 4). В системах $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ обнаружены области трехмерного ТР на основе $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$. Аналогичной области ТР в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ не обнаружено. Следовательно, размерным фактором образования данных ТР является радиус ионов Sc, Y, La, а критерием их образования – выполнение следующего условия: радиус M^{3+} должен быть меньше 0,103 нм; 5). В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ обнаружены поля ТР на основе LaNbO_4 и La_3NbO_7 , дефектность и искаженность структуры которых, способствует образованию твердых растворов. В аналогичных системах с иттрием и скандием таких областей ТР не обнаружено, что говорит о том, что такая дефектность и искаженность структуры характерна для соединений с большим радиусом ионов M^{3+} (в данном случае только для La^{3+}); 6). Образование ванадатониобатов и ванадатотанталатов элементов IIIВ группы происходит через образование промежуточных фаз ортованадатов. Обнаружено, что ванадатониобаты MNb_2VO_9 распадаются при высоких температурах на ортониобаты (Y, Sc), а соединения $\text{LaNb}(\text{Ta})_2\text{VO}_9$ – на метаниобат и метатанталат. Поэтому последовательности фазообразования в системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}$) имеют схожий характер. Последовательность фазообразования в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ осуществляется по другой схеме, но близка к таковой температурами прохождения реакций в системе с иттрием.

4. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ И РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ M_2O_3 - V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5

Структура сложных оксидных соединений и твердых растворов на их основе, как правило, состоит из большого количества разнотипных координационных полиэдров MO_n . Полиэдры в ряду аналогичных соединений обладают совершенно определенными полосами поглощения в одних и тех же областях спектра. Их можно идентифицировать в соединениях и с неизученной структурой. ИК-спектроскопия чрезвычайно надежна при их идентификации [58, 87]. Помимо этого, данный метод позволяет проследить изменение базовой или исходной структуры в твердых растворах, что влияет на их протяженность.

На основании полученных ранее данных [69] известно, что во всех оксидных системах, содержащих оксид ванадия V_2O_5 , в процессе синтеза происходит частичное восстановление ванадия по схеме:



При этом образуются комплексы – свободные радикалы типа VO_4^{4+} , которые влияют на спектроскопические характеристики исследуемых соединений. Исследование и количественное определение этих комплексов в твердых растворах в представленных выше системах представляет определенный интерес с точки зрения влияния, возникающих дефектов на структуру образующихся твердых растворов.

Настоящая глава посвящена исследованию колебательных, ЯМР-



и ЭПР-спектров твердых растворов, образующихся в системах. А также определению типов координационных полиэдров, сформированных кислородом вокруг ионов ванадия, и их влиянию на структуру и свойства изучаемых объектов. Колебательные спектры записаны в диапазоне $1100\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

4.1. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{MNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ($M = \text{Sc, La}$)

В работе методом колебательной спектроскопии в тройных системах исследованы твердые растворы на основе ниобатов Sc и La (широкая область гомогенности). Спектры этих твердых растворов подтверждают данные РФА о границе твердых растворов. Аналогичные твердые растворы в системе с иттрием подробно изучены в работе [1].

Колебательные спектры ниобатов скандия и лантана рассмотрены ранее в работах [4, 88, 89]. Спектры данных соединений отличаются. Наибольшие отличия обнаружены в области спектра, соответствующей деформационным колебаниям полиэдров, в области, соответствующей валентным колебаниям. Все это связано с различием базовых структур ScNbO_4 и LaNbO_4 . Особенности структуры LaNbO_4 рассмотрены в главе 3. Структура ScNbO_4 (ScTaO_4) является упорядоченной, типа вольфрамита [27]. Характерным признаком этих соединений является шестикратная координация атомов металлов атомами кислорода. Конденсированные в кристаллической решетке структуры вольфрамита октаэдры NbO_6 , TaO_6 , ScO_6 искажены и соединяясь между собой общими кислородными вершинами образуют бесконечно мономерные цепи. Между собой цепи соединяются общими ребрами. Различия структур можно объяснить различным строением полиэдров, составляющих исходную

структуру (ScO_6 и LaO_6 , NbO_6). Координационный полиэдр LaO_6 представляет собой искаженный восьмивершинник, соединенный с 4-мя аналогичными полиэдрами [23]. Расстояния La—O максимальны в ряду лантаноидов (La—O)_{ср}=2,503 Å. Полиэдр ScO_6 является слабоискаженным октаэдром [27], он более симметричен по сравнению с полиэдром LaO_6 (расстояние (Sc—O)_{ср}~2,1 Å).

Полиэдр NbO_6 в соединении LaNbO_4 рассмотрен в главе 3, расстояния Nb—O в нем максимальны, по сравнению с аналогичными в ряду лантаноидов. Полиэдр NbO_6 в структуре ScNbO_4 также является искаженным, но более компактным (Nb—O)_{ср}~1,94 Å [27]. Данные кристаллохимические особенности могут влиять на протяженность твердых растворов и отражаются в ИК-спектрах.

ИК-спектр ScNbO_4 в области соответствующей колебаниям полиэдров NbO_6 (~500-800 см^{-1}) имеет узкую полосу средней интенсивности при 800 см^{-1} и широкие интенсивные полосы при ~622 и 560 см^{-1} ; в области колебаний полиэдров ScO_6 – две полосы средней интенсивности при ~435 и 480 см^{-1} [89]. Спектр ScTaO_4 аналогичен спектру ScNbO_4 . Отличие заключается только в интенсивности полос поглощения. ИК-спектры твердых растворов $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ($x=0,12; 0,22; 0,32; 0,42; 0,5; 0,62; 0,72; 0,82; 0,92$) состоят из ряда широких полос (рис. 4.1, табл. 4.1). При замещении ниобия танталом существенного изменения колебательных спектров не наблюдается. Полосы при ~625 и 560 см^{-1} практически не сдвигаются. Происходит сдвиг полос с 778 до 792, 480 до 488, 440 до 450 см^{-1} (уменьшение длин связей). В области спектра 400-500 см^{-1} отмечено усиление поглощения. Кроме того, в составах при $x=0,5$ и 0,72 наблюдается появление очень слабой полосы 423 см^{-1} , соответствующей колебаниям связей Sc—O . Поскольку при массе атомов меньше 50 (для скандия $T_{\text{атм}}=44,956$) их колебания становятся заметны и для

высокочастотных областей [89]. В этом случае колебания отдельных полиэдров нельзя рассматривать как изолированные. Можно предположить, что в данных твердых растворах будет происходить взаимодействие колебаний полиэдров NbO_6 , TaO_6 , ScO_6 , благодаря их цепочечному строению. В табл. 4.1 приведены частоты максимумов полос. На основании литературных данных проведено отнесение частот в колебательных спектрах твердых растворов [89].

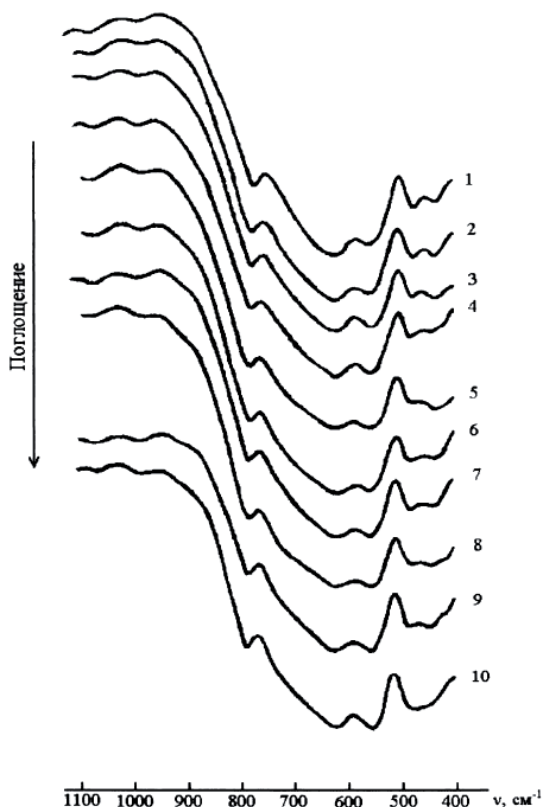


Рис. 4.1. ИК-спекты $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ $x=0(1)$; $0,12(2)$; $0,22(3)$; $0,32(4)$; $0,42(5)$; $0,5(6)$; $0,62(7)$; $0,72(8)$; $0,82(9)$; $0,92(10)$.

Таблица 4.1

Частоты (см^{-1}) максимумов в ИК-спектрах твердых
растворов $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$

x					Валентные колебания
0	0,12	0,22	0,32	0,42	
778	778	780	782	782	NbO_6 , TaO_6
617	628	622	622	625	
562	560	560	560	560	
480	480	480	483	484	ScO_6
435	440	435	440	435	

x					Валентные колебания
0,5	0,62	0,72	0,82	0,92	
782	789	788	791	792	NbO_6 , TaO_6
625	625	625	625	622	
560	560	561	560	559	
477		477			ScO_6
442	480	442	488	488	
423	442	423	452	450	
*					

*Плечо.

ИК спектр LaNbO_4 в области валентных колебаний полиэдров NbO_6 ($800\text{--}500\text{ см}^{-1}$) состоит из широкой достаточно интенсивной полосы с максимумом при $\sim 650\text{ см}^{-1}$ и двух менее интенсивных узких полос при ~ 510 и 798 см^{-1} . В области валентных колебаний полиэдров LaO_6 наблюдается узкая достаточно интенсивная полоса при $\sim 440\text{ см}^{-1}$ [88].

ИК-спектры твердых растворов $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ($x=0,2; 0,4$) имеют аналогичный вид (рис. 4.2, табл. 4.2). Существенного изменения структуры с ростом x не наблюдается. Отмечены небольшие смещения полос от 510 до 504 см^{-1} (колебания связей Nb—O) и от 440 до 445 см^{-1} (колебания связей La—O). При замещении ниобия танталом в $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ при $x=0,2$ в области $550\text{--}750\text{ см}^{-1}$ отмечено усиление поглощения, что может говорить об увеличении симметричности структуры данного состава. Далее, при $x=0,2\text{--}0,4$ происходит снижение интенсивности поглощения в указанном диапазоне и понижение симметрии структуры. Кроме того, в составе с $x=0,4$ отмечено появление небольшой полосы при $\sim 575\text{ см}^{-1}$, связанной с колебаниями полиэдров TaO_6 , что оказывает влияние на протяженность данного ряда твердых растворов. В таблице 4.2 приведены частоты максимумов полос поглощения в ИК спектрах данных твердых растворов.

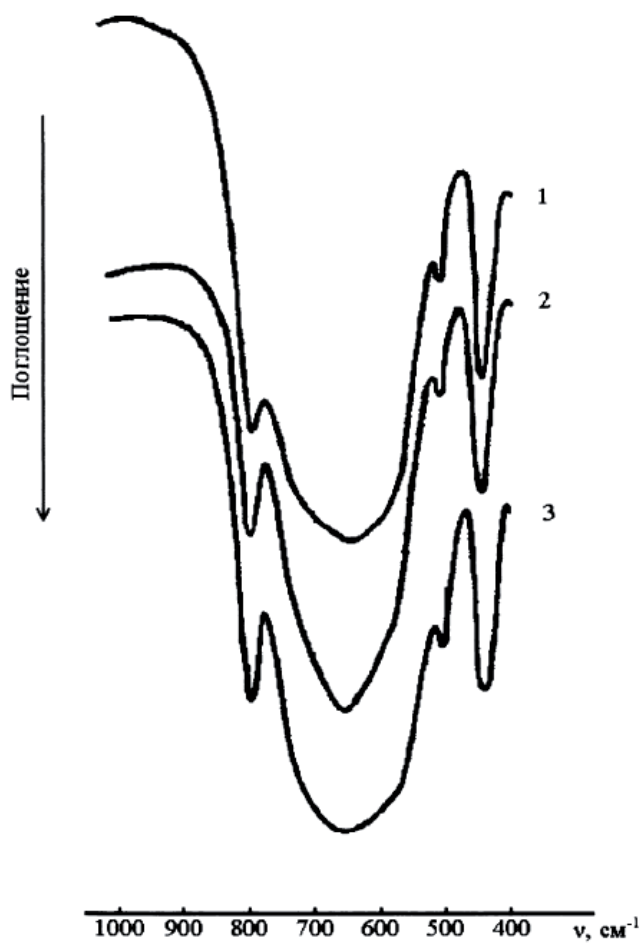
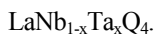


Рис. 4.2. ИК-спекты $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$. $x=0(1)$; $0,2(2)$; $0,4(3)$.

Таблица 4.2

Частоты (см^{-1}) максимумов в ИК-спектрах соединений

x			Валентные колебания
0	0,2	0,4	
798	798	798	NbO ₆ , TaO ₆
650	655	650	
		575	
510	510	504	LaO ₈
440	442	445	

Характер и положение основных полос твердых растворов в области спектров $\sim 500\text{--}800\text{ см}^{-1}$, в первую очередь, определяется типом ближайшего окружения атомов ниобия и тантала, то есть видом координационного полиэдра, с присущей для изучаемых составов разупорядоченностью в величинах межатомных расстояний. Для твердых растворов $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ изменения в этой области более значительны, чем для $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$. И, наоборот, в $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ более заметны изменения в спектрах в диапазоне частот $\sim 400\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Это, вероятно, объясняется тем, что в ниобатах и танталатах со сравнительно легкими катионами (в данном случае Sc) более существенное влияние на колебательный спектр оказывают колебания связей в более легких полиэдрах ScO_6 , чем в NbO_6 и TaO_6 . Кроме того, колебания связей в ScO_6 оказывают влияние на колебания групп NbO_6 и TaO_6 . Поэтому для $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ можно говорить о совокупности колебаний связей в этих полиэдрах при замещении ниобия танталом и кристаллической решетки в целом. Для $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ в диапазоне частот

400-800 см^{-1} при замещении ниобия танталом наблюдаются преимущественное колебание связей в полиэдрах NbO_6 , тогда как связи в более "тяжелых" полиэдрах LaO_6 в указанной области менее подвижны.

4.2. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0-1$)

Выше были кратко рассмотрены ИК спектры соединений MNb_2VO_9 и MTa_2VO_9 , а также приведены составляющие их структуру полиэдры (VO_4 , VO_6 , NbO_m , TaO_n). Для изучения процессов, происходящих в твердых растворах $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$, проанализируем более детально соединения ScNb_2VO_9 и ScTa_2VO_9 .

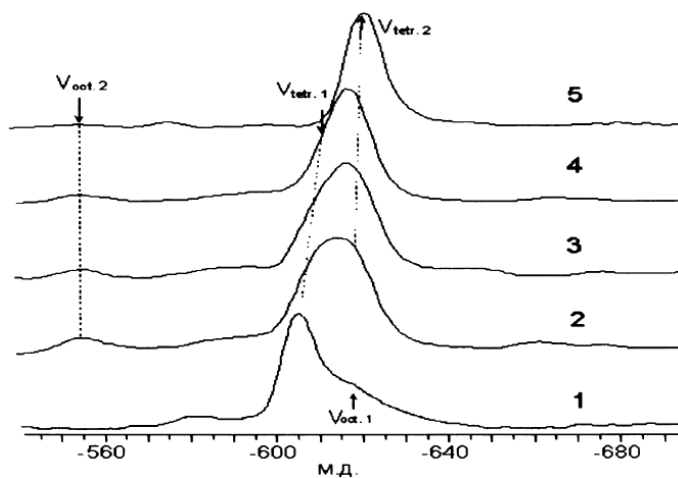


Рис. 4.3. Спектры ЯМР ^{51}V в твердых растворах $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$, $x=0$ (1); 0,3 (2); 0,5(3); 0,7(4); 1,0(5).

Методом ЯМР спектроскопии был определен тип полиэдров решетки, образованных ванадием в твердых растворах $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$. В спектре ЯМР ^{51}V состава $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0$) наблюдаются две перекрывающиеся линии: изотропные химические сдвиги которых $\delta_{\text{iso}}=-602$ и -618 м.д. Присутствует также более слабая линия с $\delta_{\text{iso}}=-582$ м.д. (рис. 4.3). Линии с $\delta_{\text{iso}}=-582$, -602 ($V_{\text{tetr.1}}$) соответствуют атомам ванадия находящимся в правильном тетраэдрическом окружении (тип Q^0), линия с $\delta_{\text{iso}}=-618$ м.д. – ядрам ванадия, находящимся в искаженном октаэдрическом окружении ($V_{\text{oct.1}}$). В спектре ЯМР ^{51}V состава ScTa_2VO_9 наблюдается одна линия с $\delta_{\text{iso}}=-619$ м.д. (рис. 4.3). Характеристики данной линии ($C_Q=4,5\pm 0,1$ МГц; $\eta_Q=0,1\pm 0,01$; $\delta_\sigma=10\pm 5$ м.д.; $\eta_\sigma=0,006\pm 0,001$) позволяют отнести ее к атомам ванадия, находящимся в практически правильном тетраэдрическом окружении (тип Q^0 , $V_{\text{tetr.2}}$), аналогично ванадию в соединении ScNbVO_9 . В спектре также наблюдается слабая (менее 5%) линия с аксиальной анизотропией химического сдвига, $\delta_{\text{iso}}=-556$ м.д., соответствующей атомам ванадия, находящимся в искаженном октаэдрическом окружении ($V_{\text{oct.2}}$). Согласно [90], искажение октаэдров VO_6 также указывает и на то, что каждый октаэдр VO_6 имеет с другим два общих атома кислорода. На основании изучения ИК-спектров соединений ScNb_2VO_9 и ScTa_2VO_9 , было произведено эмпирическое отнесение частот [1, 91-93]. Полосы в области $910\text{-}770\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям полиэдров VO_4 , VO_6 и групп NbO_m , TaO_n , которые имеют форму тетраэдров или октаэдров. Полосы в диапазоне $650\text{-}550\text{ см}^{-1}$ – к валентным колебаниям групп NbO_m , TaO_n , в диапазоне $490\text{-}410\text{ см}^{-1}$ – к деформационным колебаниям полиэдров VO_4 , VO_6 . Для ИК-спектров твердых растворов $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0,2; 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$) (рис. 4.4) характерно наличие достаточно

интенсивных полос с хорошо разрешенными максимумами в области валентных колебаний и достаточно широких полос в области деформационных колебаний. Существенных изменений не обнаружено, базовая структура сохраняется. При анализе спектров можно заметить, что в целом происходит сдвиг полос в коротковолновую область (от 875 до 900, от 772 до 792, от 555 до 572 и от 482 до 490 см^{-1}), что говорит о сокращении длин связей в полиэдрах. Полосы сужаются и становятся интенсивнее, что может свидетельствовать об упорядочении структуры в целом. Появление полосы при 430 см^{-1} в ScNbVO_9 , ее сдвиг в длинноволновую область, постепенное уменьшение и исчезновение в составах с большим содержанием тантала может быть обусловлено как колебаниями полиэдров VO_4 , VO_6 (см. табл. 4.3) так и колебаниями связей $\text{Sc}-\text{O}$. Аналогично появлению полосы при 423 см^{-1} в твердых растворах $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$. В данном случае предположено, что в рассматриваемой области спектра колебания связей $\text{Sc}-\text{O}$ могут также оказывать влияние на колебания связей $\text{V}-\text{O}$, благодаря отмеченной подвижности атомов Sc (см. п.п. 4.1). Можно предположить также, что при замещении ниобия танталом в ScNb_2VO_9 будет происходить взаимодействие колебаний VO_4 , VO_6 , NbO_m , TaO_n при существенном влиянии на них колебаний ScO_6 в сложной подрешетке.

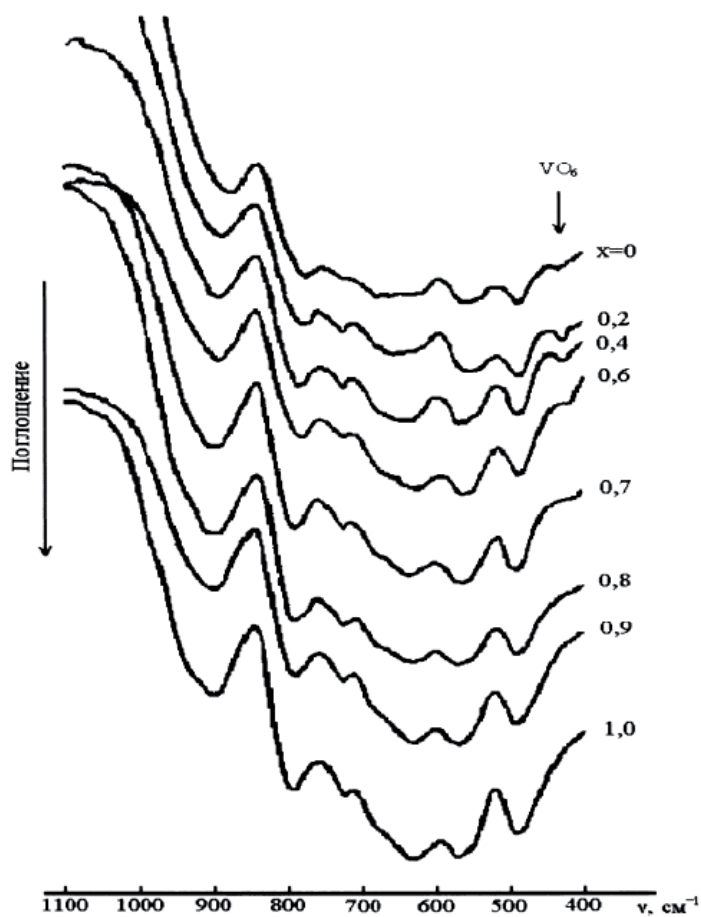


Рис. 4.4. ИК-спектры твердых растворов $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.

Таблица 4.3

Частоты (см^{-1}) максимумов в ИК спектрах твердых
растворов $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$.

x				Отнесение колебаний VO_4, VO_6 , $\text{NbO}_m, \text{TaO}_n$
0	0,2	0,4	0,6	
875	885	890	890	Валентные
772	775	780	782	
630	640	640	625	
555	550	560	560	
482	485	485	485	Деформационные
430	425	425	420	

x				Отнесение колебаний групп VO_4, VO_6 , $\text{NbO}_m, \text{TaO}_n$
0,7	0,8	0,9	1,0	
890	890	895	900	Валентные
785	790	792	792	
635	640	630	635	
560	570	565	572	
490	490	490	490	Деформационные
415				

Дополнить данные ИК-спектроскопии позволяют сведения, полученные с помощью методов ЯМР и ЭПР. Во всех исследуемых образцах обнаружены сигналы ЭПР, форма и интенсивность которых зависят от состава (рис. 4.5). Наличие парамагнитных центров (ПЦ) в соединениях свидетельствует о существовании в них дефектов, которыми являются ионы V(IV). Оценка дает число ПЦ порядка 10^{19} сп/г. В спектрах наблюдается центральная асимметричная линия и слабый широкий сигнал, предположительно обусловленный взаимодействием d^1 -электрона ванадия с собственным ядром ^{51}V . Интенсивность центральной линии падает с ростом x (рис. 4.6). При температуре жидкого азота характер спектра не меняется [94].

Возникновение центров V(IV) в твердых растворах связано с их кислородной нестехиометрией (δ), которая возникает в процессе твердофазного синтеза. Поэтому формула рассматриваемых твердых растворов имеет вид $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ (рис. 4.7). Появление нестехиометрии обусловлено вероятнее всего диссоциацией оксида ванадия (V) при температуре выше плавления (675°C). Реакция диссоциации в общем случае записывается в виде $\text{V}_2\text{O}_5 = \text{V}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$. После удаления каждого атома кислорода в оксиде остается два электрона, которые локализуются около V^{4+} [69].

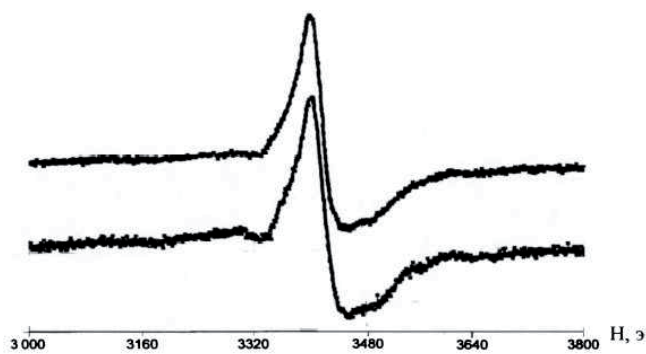


Рис. 4.5. Спектры ЭПР твердых растворов $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$. $x=0,6(1)$; $0,9$.

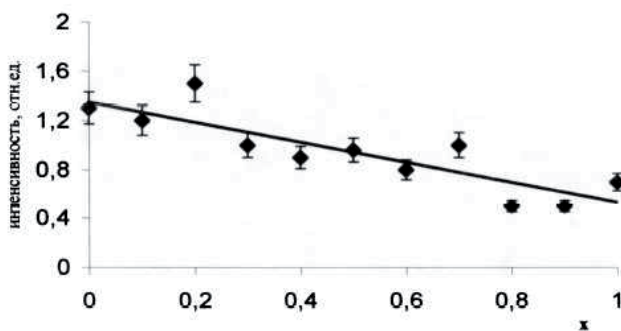


Рис. 4.6. Зависимость числа ПЦ для ТР $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.

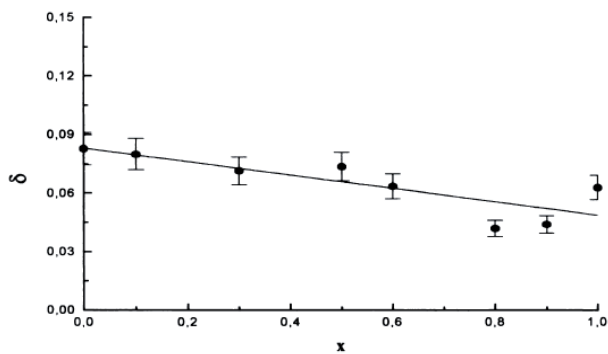


Рис. 4.7. Концентрационная зависимость нестехиометрии δ для твердых растворов $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.

Расчет кислородной нестехиометрии в твердых растворах $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ по данным ЭПР. По данным ЭПР в $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ присутствуют парамагнитные частицы V^{4+} в количестве ~ 10 сп/г (N) на одну формульную единицу. Поэтому число молей V^{4+} ($n_{\text{V}^{4+}}$) в одной формульной единице рассчитывается по формуле:

$$n_{\text{V}^{4+}} = M \cdot N \cdot I / N_A,$$

где M – молярная масса образца, N – число парамагнитных частиц в одном моле, I – интенсивность центральной линии спектра ЭПР; N_A – число Авогадро. Число молей V^{5+} отсюда будет: $n_{\text{V}^{5+}} = 1 - n_{\text{V}^{4+}}$; Молярное количество кислорода (x) в образце $x = n_{\text{V}^{5+}} \cdot 9$; Кислородная нестехиометрия (δ) рассчитывается: $\delta = 9 - x$. Поэтому формулу следует записать в виде $\text{ScNb}_2\text{V}_{0,9908}^{5+}\text{V}_{0,0092}^{4+}\text{O}_{9-0,0828}$. Малоинтенсивная линия в спектре ЭПР со сверхтонкой структурой обусловлена ионами V(IV) , равномерно распределенными в объеме образца и не связанными каким-либо магнитным взаимодействием. Интенсивная центральная линия спектра содержит две составляющие (I) и (II), различающиеся значениями компонент g -тензоров. Компьютерный анализ показал, что обе эти линии аксиально-симметричны лоренцевой формы. Это указывает на то, что часть ионов V(IV) связаны сильными магнитными взаимодействиями, как диполь-дипольными, так и обменными. Более низкие значения компонент g -тензора для ионов, ответственных за линию I, свидетельствуют о более ковалентном характере связи. Отсутствие температурных изменений в виде спектра свидетельствует о том, что линии обусловлены

исключительно спин-спиновыми взаимодействиями [94]. При изменении состава компоненты g-тензора обоих сигналов меняются по-разному (рис. 4.8). Для линии **I** до состава $x=0,4$ компонента $g_{||}$ равна g_{\perp} и линия изотропна. При $x>0,4$ значения компонент расходятся, причем $g_{||} < g_{\perp}$, что характерно для вытянутого тетраэдра. Для компонент g-тензора линии **II** наблюдается обратное соотношение: $g_{||} > g_{\perp}$, что характерно для октаэдрического окружения ионов V(IV) с тетрагональным искажением. Заметим, что доля таких ионов сравнительно мала и составляет ~30 % от числа ионов в тетрапозициях. Таким образом, в танталатованадате скандия большая часть ионов V(IV) имеет искаженное тетрагональное окружение, которое сохраняется до состава $x=0,4$. В ниобатованадате скандия замещение части ионов ванадия на ионы более низкой валентности не вызывает искажения тетраэдров. Небольшое сужение линии **I** с ростом x (рис. 4.9) может быть связано с уменьшением количества центров V(IV) в системе и, как следствие, уменьшением роли диполь-дипольного взаимодействия, которое приводит к уширению линии. Тот факт, что ширина линии **II** практически не меняется, означает, что уменьшение количества четырехзарядных ионов ванадия происходит за счет центров, расположенных в искаженных тетраэдрах.

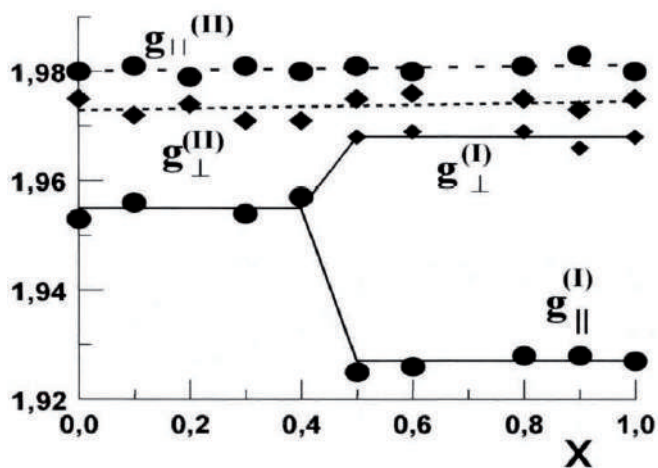


Рис. 4.8. Концентрационная зависимость компонент g-тензоров ионов V(IV) в TP $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.

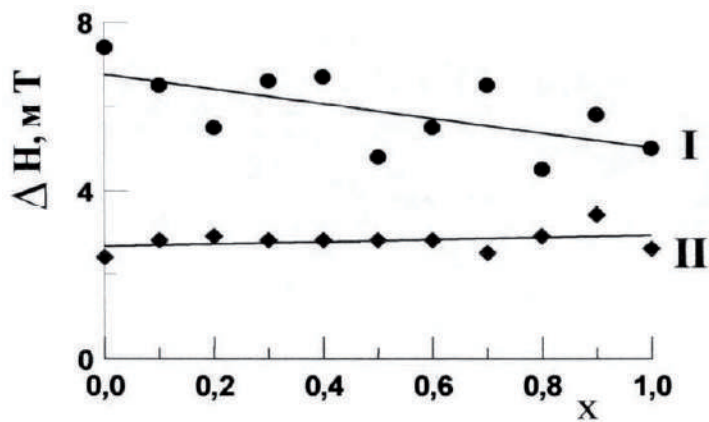


Рис. 4.9. Концентрационная зависимость ширины линий в спектрах ЭПР ионов V(IV) в TP $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.

В спектрах ЯМР ^{51}V твердых растворов $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($x=0,3; 0,5; 0,7$) (рис. 4.3) наблюдаются три линии. Первая – с аксиальной анизотропией тензора химического экранирования с $\delta_{\text{iso}}=-556$ м.д. и две практически симметричные линии с $\delta_{\text{iso}}=-607-613$ и $\delta_{\text{iso}}=617$ м.д. Характеристики первой линии в составах ($C_Q=1,45-1,1$ МГц; $\eta_Q=0,9$; $\delta_o=700-400$ м.д.; $\eta_o=0,001$) позволяют отнести ее к ядрам ванадия, формирующим полиэдры близкие к искаженным октаэдрам. Характеристики двух других линий – к ядрам ванадия, находящимся в практически правильном тетраэдрическом окружении (тип Q^0) ($V_{\text{tetr.1}}$). Относительная концентрация ядер ванадия в позициях с $\delta_{\text{iso}}=-556$ и $-607-613$ м.д. уменьшается с ростом x , тогда как относительная интенсивность линии с $\delta_{\text{iso}}=617$ м.д. возрастает. Таким образом, можно предположить, что с увеличением содержания тантала в твердом растворе $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ число ядер ванадия в искаженных октаэдрах уменьшается, а в тетраэдрах возрастает (рис. 4.10). В итоге в ScTa_2VO_9 остается практически один тип ионов ванадия, находящегося в изолированных практически правильных тетраэдрах. Следовательно, можно предполагать, что с увеличением содержания тантала в данных твердых растворах число ядер ванадия в искаженных позициях уменьшается, а в симметричных возрастает. То есть происходит увеличение симметричных тетраэдров за счет уменьшения искаженных октаэдров ($\text{VO}_6 \rightarrow \text{VO}_4$). По-видимому, с увеличением содержания тантала в твердых растворах происходит сдвиг наиболее удаленных атомов кислорода в полиэдрах VO_6 , образуя в результате симметричные тетраэдры VO_4 . При рассмотрении колебательных спектров этих твердых растворов в области деформационных колебаний полиэдров ниобия и ванадия (табл. 4.3, рис. 4.4) можно заметить появление небольшой полосы для составов с большим количеством ниобия. С

увеличением содержания тантала эта полоса сдвигается в длинноволновую область и постепенно исчезает, что свидетельствует об увеличении длин связей в полиэдрах. Это может также подтверждать наше предположение о деформации достаточно искаженных полиэдров VO_6 в более симметричные VO_4 . Наблюдается корреляция данных ЯМР спектроскопии с данными ЭПР: увеличение числа более симметричных тетраэдров сопровождается уменьшением четырехзарядного ванадия. С другой стороны, сдвиг частот в ИК-спектрах в коротковолновую область может свидетельствовать и об уменьшении длины связей в полиэдрах, составляющих структуру $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$, в результате чего сокращается количество дефектов в виде V^{4+} .

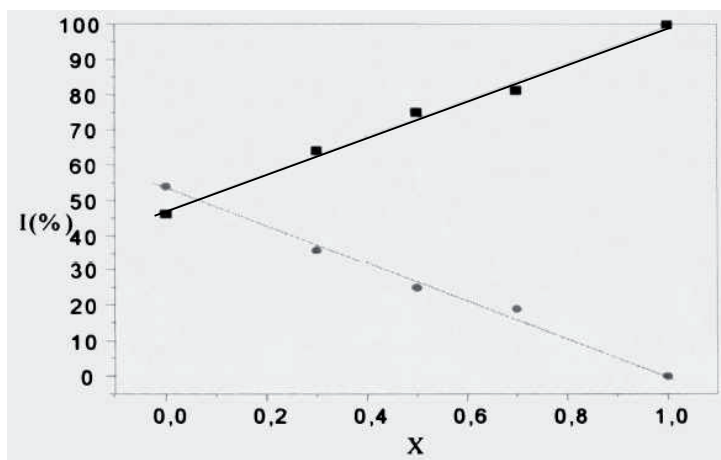


Рис. 4. 10. Относительная интенсивность линий ЯМР ^{51}V в ТР $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ в тетра- и октаэдрических позициях (пунктир).

Суммируя полученные данные можно заключить, что замещение ниобия танталом в ScNb_2VO_9 приводит к существенному снижению кислородной нестехиометрии (на ~60%). Это приводит к тому, что количество искаженных полиэдров VO_6 с увеличением тантала уменьшается. Кроме того, в твердых растворах происходит сдвиг полос в коротковолновую область, что может свидетельствовать в пользу увеличения симметричности их структуры.

4.3. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0-0,6$)

Методом ЯМР спектроскопии был определен тип полиэдров решетки, образованных ванадием в YNb_2VO_9 [64]. Малая анизотропия и величина изотропных сдвигов свидетельствуют о том, что ванадий в нем находится в почти правильном тетраэдрическом окружении и может иметь один общий атом с соседним тетраэдром. Следует отметить, что соединения YNb_2VO_9 и YT_2VO_9 не являющиеся изоструктурными имеют практически одинаковое тетраэдрическое окружение ванадия.

Рассмотрение ИК-спектра соединения YNb_2VO_9 (рис. 4.11) позволило провести эмпирическое отнесение частот в ИК-спектрах твердых растворов $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$. Согласно данным [1], частоты 500-900 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям тетраэдров VO_4 и групп NbO_m , которые, по всей вероятности, имеют форму тетраэдров NbO_4 или октаэдров NbO_6 (аналогично соединению ScNb_2VO_9). В интервале частот 400-500 см^{-1} проявляются деформационные колебания тетраэдров VO_4 и групп NbO_m . ИК-спектр YNb_2VO_9 в области частот, соответствующей деформационным колебаниям, имеет сравнительно интенсивные полосы средней ширины; в области частот, соответствующих валентным колебаниям, полосы перекрываются,

образуя одну широкую полосу. ИК-спектр данного соединения подобен спектру соединения ScNb_2VO_9 , что свидетельствует о близости их структур. Отличие, главным образом, состоит в интенсивности полос поглощения [64].

В ИК-спектрах твердых растворов $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0,2; 0,4; 0,6$) наблюдаются широкие полосы с плохо разрешенными максимумами, базовая структура сохраняется (рис. 4.11) [74]. Значительного смещения основных полос не наблюдается (табл. 4.4). Изменения спектров в области $500\text{-}800\text{ см}^{-1}$, в основном, обусловлены колебаниями групп NbO_m и TaO_n (TaO_4 , TaO_6), и в меньшей степени с колебаниями VO_4 , поскольку структура соединения YNb_2VO_9 и YT_2VO_9 состоит из практически правильных тетраэдров VO_4 , искажение которых в данных ТР, не может быть очень существенным. При замещении ниобия танталом происходит разупорядочение структуры, которое наблюдается в ИК-спектрах твердых растворов ($x=0,2; 0,4$). Происходит уширение полосы, соответствующей валентным колебаниям. В этой области появляется ряд небольших максимумов, которые можно отнести к колебаниям групп VO_4 , TaO_n и NbO_m .

Таблица 4.4

Частоты (см^{-1}) максимумов в ИК-спектрахТР $\text{YNb}_{2,2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9,6}$.

x				Отнесение колебаний групп VO_4 , NbO_n , TaO_m
0	0,2	0,4	0,6	
840	840	840	844	Валентные
670	675	685	672	
490	490	488	490	
460	460	460	455	Деформационные
412	414	414	412	

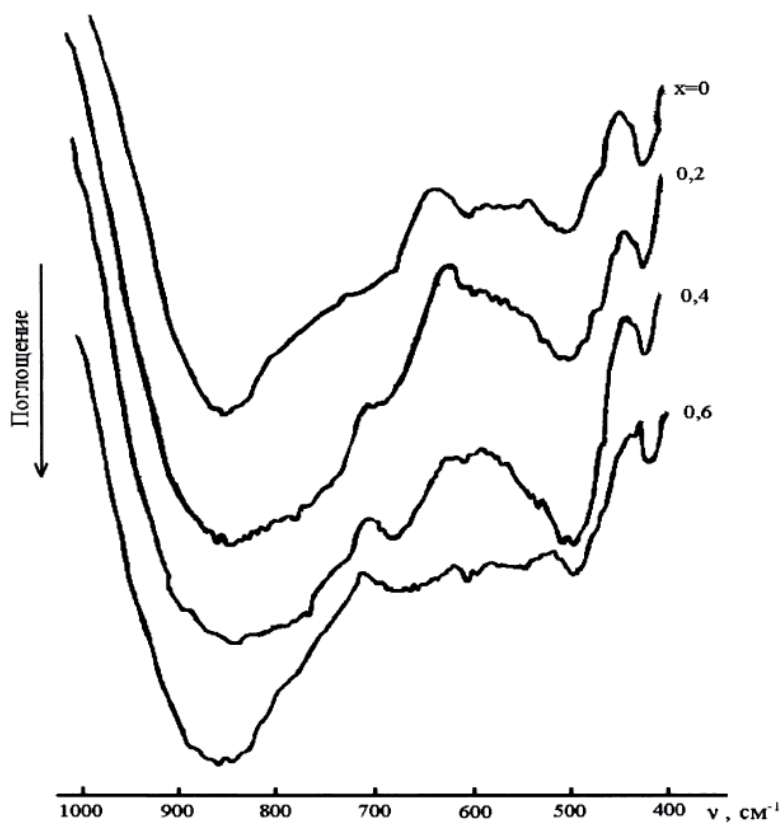


Рис. 4.11. ИК-спектры твердых растворов $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ [65].

ля состава с $x=0,6$ эта полоса снова сужается. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что в данном составе содержится уже достаточное количество тантала, для которого более характерно образование равноценных связей Ta—O [75, глава 3]. В низкочастотной области ($500-700\text{ см}^{-1}$) с ростом содержания тантала наблюдаются существенные изменения: 1) увеличение поглощения; 2) появление ряда плохо разрешенных новых полос. Вероятно, появление этих полос в этом диапазоне обусловлено, в большей степени, деформационными колебаниями групп NbO_n . Однако, отнесение полос к колебаниям конкретных групп в данных сложных объектах затруднительно. Поэтому можно говорить лишь о взаимодействии колебаний связей Nb—O и Ta—O, т. е. о смешанных колебаниях. Можно только предположить, что с увеличением содержания тантала в структуре будет иметь место значительное изменение длин связей Nb—O, поскольку ниобий имеет тенденцию к образованию неравноценных связей Nb—O. Однако, необходимо учесть, что вклад в спектры данных твердых растворов дают колебания связей Nb—O, Ta—O и V—O, которые в данном случае трудно разделимы (попадают в один и тот же интервал частот).

Дополнить данные ИК спектроскопии позволяют сведения, полученные с помощью метода ЭПР. Во всех исследуемых составах обнаружены сигналы ЭПР. Наиболее интенсивные сигналы имеют центр тяжести, соответствующий $g=1,973$, что позволяет отнести их к d^1 -электронам ионов V(IV) [74]. Наличие парамагнитных центров в составах свидетельствует о существовании в них дефектов, которыми могут быть как вакансии, так и примесные ионы. Оценка дает число ПЦ порядка 10^{18} сп/г, что соответствует третьему знаку после запятой на формульную единицу. Возникновение центров V(IV) в рассматриваемых твердых растворах, скорее

всего, связано с их нестехиометрией по кислороду δ , которая возникает в процессе твердофазного синтеза $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_x\text{VO}_{9\delta}$. Количество ПЦ (или нестехиометрия по кислороду) в $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_x\text{VO}_{9\delta}$ невелико (рис. 4.12, 4.13) (расчет см. п. 4.2). Число ПЦ уменьшается, с увеличением количества тантала в твердых растворах. Это подтверждает наше предположение, что ванадиевые полиэдры не претерпевают значительного искажения в процессе замещения тантала ниобием в структуре данных твердых растворов (аналогично $\text{TP ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_x\text{VO}_{9\delta}$).

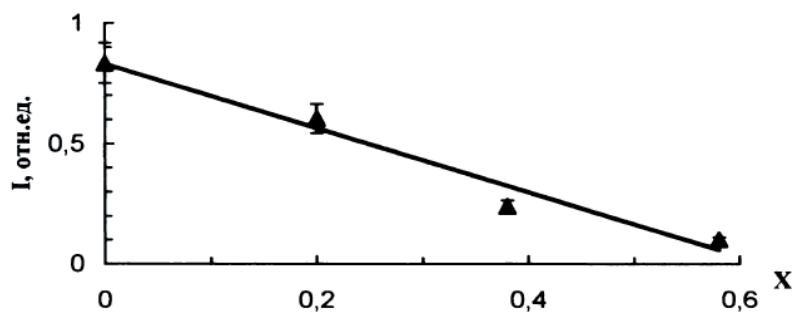


Рис. 4.12. Концентрационная зависимость числа ПЦ в $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.

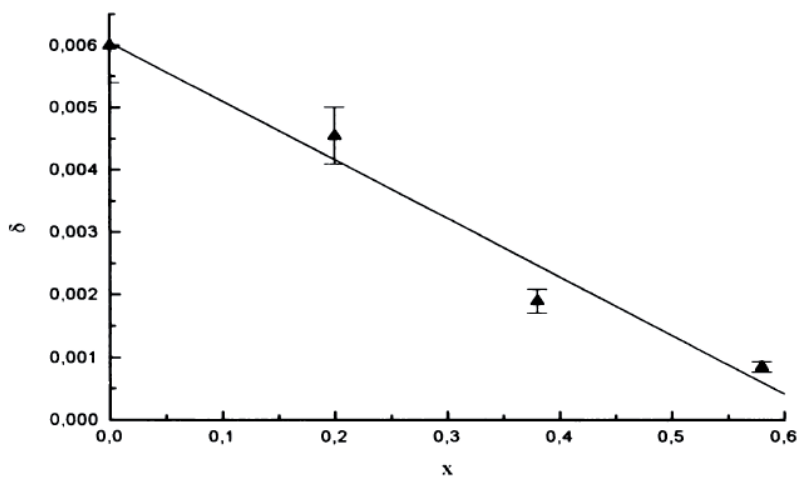


Рис. 4.13. Концентрационная зависимость нестехиометрии $\delta(x)$ для твердых растворов $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9\delta}$.

4.4. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0-0,4$)

В спектрах ЯМР ^{51}V твердых растворов $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_9$ (рис. 4.14) присутствует линия с $\delta_{\text{iso}}=609-611$ м.д., положение которой в пределах погрешности измерений не меняется в зависимости от x . Характеристики ее практически совпадают с сигналом ЯМР V^{51} в LaVO_4 ($\delta_1=-555$, $\delta_2=-616$, $\delta_3=657$, $\delta_{\text{iso}}=609$, $\Delta\delta_{\text{iso}}=100$ м. д.; константа квадрупольной связи $e^2qQ=5,21$ МГц, параметр асимметрии градиента электрического поля $\eta=0,69$) [95]. Для LaVO_4 расстояние V—O меняется в пределах 1,693-1,724 Å [96]. Таким образом, можно считать, что атомы ванадия в данных твердых растворах размещены в изолированных почти правильных тетраэдрах. Для составов с $x=0-0,1$ характерно наличие еще одной линии, соответствующей менее симметричному окружению атомов ванадия. Интенсивность ее монотонно изменяется до нуля при $x = 0 \rightarrow 0,2$.

Во всех образцах обнаружены сигналы ЭПР, форма и интенсивность которых зависят от состава образцов (рис. 4.15). Наиболее интенсивные сигналы (аналогично сигналам ЭПР в $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$) имеют центр тяжести, соответствующий $g=1,973$, что позволяет их отнести к d^1 -электронам V^{4+} . Общее число ПЦ в диапазоне $x=0-0,1$ уменьшается, а затем незначительно возрастает (рис. 4.16). Оценка дает число ПЦ порядка 10^{18} сп/г на формульную единицу. Спектры образцов твердых растворов $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($x=0-0,4$) обнаруживают СТС (линия III), разрешение которой улучшается с ростом x , и узкую компоненту II. Параметры g -тензора сигнала III были рассчитаны в работах [46, 65]: $g_{\perp}=1,98$ и $g_{\parallel}=1,92$. Эти значения близки к параметрам спин-гамильтониана орторомбического V_2O_5 и характерны

для кристаллического окружения V^{4+} в виде квадратной бипирамиды с короткой связью $V=O$. Для состава $LaNb_2VO_{9-\delta}$ СТС компоненты линии III уширены (рис. 4.15, а), но при введении тантала сужаются. Разрешение улучшается и при $x>0,2$ (рис. 4.15, б), линия перестает изменяться. Оценка показала, что константа СТС линии III $A_{\perp} = 68 \pm 5$ Гс не меняется с ростом x , а константа A_{\parallel} немного возрастает от 170 при $x=0,2$ до 221 Гс при $x=0,4$. Характерной особенностью спектров ЭПР образцов $LaNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$ является наличие широкого неразрешенного сигнала (линия I) (рис. 4.15), который накладывается на линию III [65].

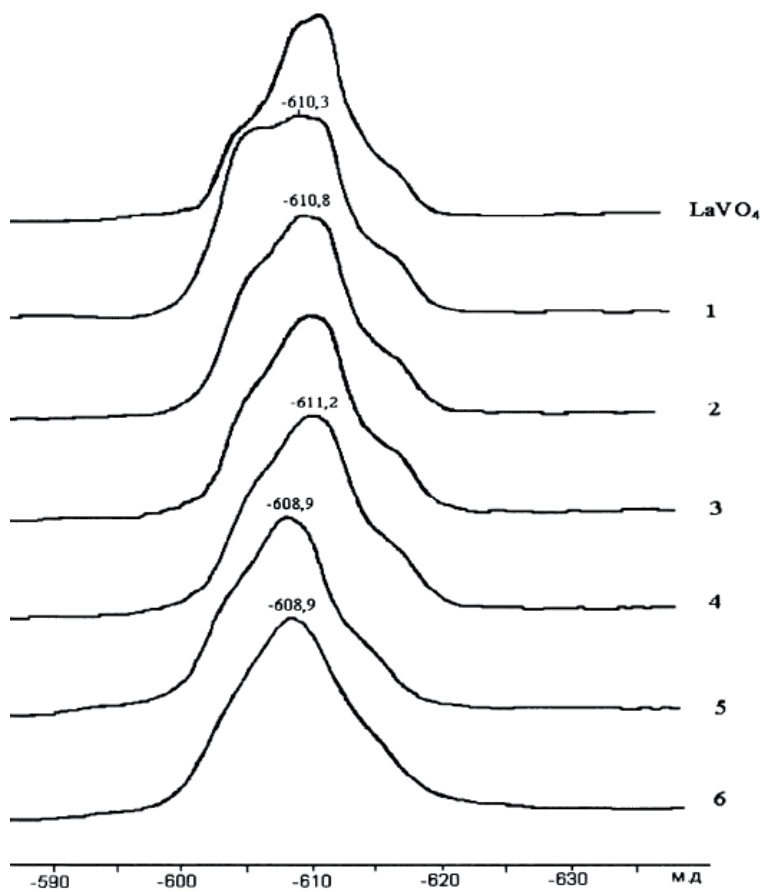


Рис. 4.14. Спектры ЯМР ^{51}V твердых растворов $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.
 $x=0$ (1); 0,1 (2); 0,16(3); 0,2(4); 0,25(5); 0,3(6).

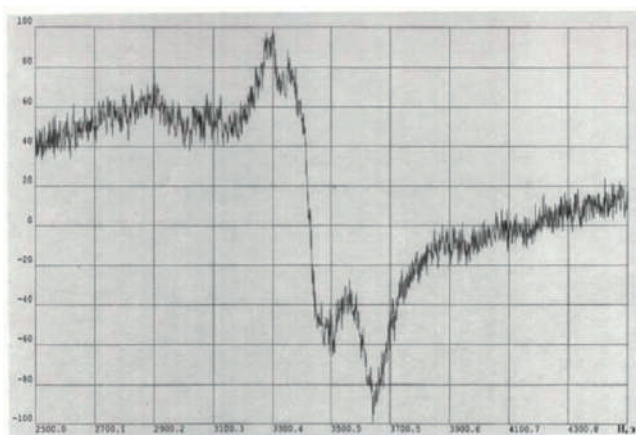


Рис. 4.15, а. Спектр ЭПР соединения $\text{LaNb}_2\text{VO}_{9-\delta}$.

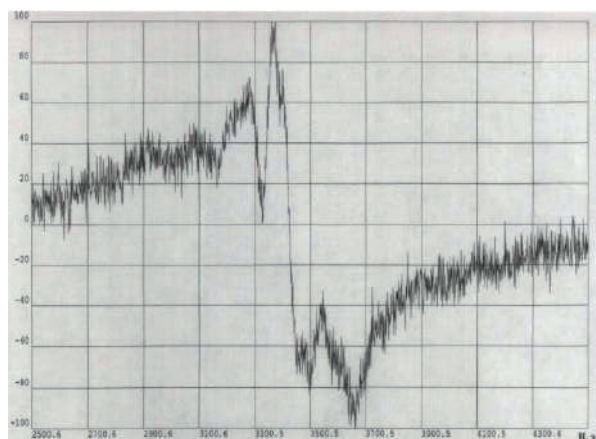


Рис. 4.15, б. Спектр ЭПР соединения $\text{LaNb}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{VO}_{9-\delta}$.

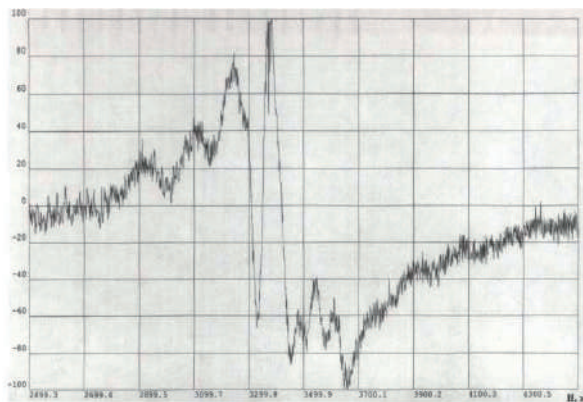


Рис. 4.15, в. Спектр ЭПР соединения $\text{LaNb}_{1,2}\text{Ta}_{0,8}\text{VO}_{9-\delta}$.

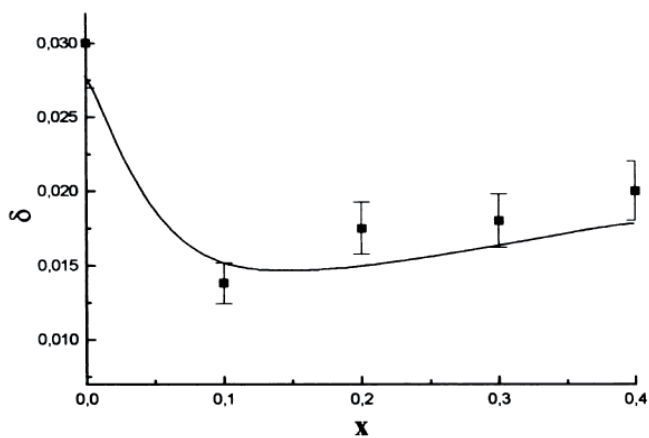


Рис. 4.16. Концентрационная зависимость кислородной нестехиометрии в ТР $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.

СТС линии III обусловлена взаимодействием d^1 -электрона V^{4+} с собственным ядром. Увеличение значения $A_{||}$ и указывает на уменьшение вклада ковалентности связей в плоскости xy , т.е. на усиление локализации электрона в позиции ванадия. Отсутствие СТС (линии I и II) обусловлено межчастичными взаимодействиями, приводящими к уширению компонент СТС и их исчезновению. Поскольку количество ионов четырехзарядного ванадия в твердых растворах не велико, следует предположить, что часть ионов V^{4+} для всех составов распределена в решетке не статистически. Узкая линия II обусловлена парамагнитными центрами, распределенными в решетке на малом расстоянии друг от друга таким образом, что между ними возможно обменное взаимодействие [65]. Появление менее симметричных тетраэдров VO_4 в $LaNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$, в интервале изменения $x=0-0,1$, по-видимому (аналогично $ScNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$) может быть обусловлено увеличением количества ионов V^{4+} . Возникновение нестехиометрии (рис. 4.16), скорее всего, связано с появлением в результате твердофазного синтеза центров $V(IV)$. Действительно, в $LaNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$ при $x=0$ величина $\delta \approx 0,03$. При изменении x от 0 до 0,1 нестехиометрия уменьшается примерно в 1,8 раза [97] (рис. 4.16). Уменьшается число кислородных дефектов в кристаллической решетке твердых растворов и в результате этого уменьшается число менее симметричных тетраэдров VO_4 . При $x=0,2$ этих тетраэдров уже нет. При дальнейшем увеличении x до значения 0,3 в структуре кристаллов остается только один тип почти правильных тетраэдров [95]. Для этих составов количество ионов V^{4+} (число ПЦ в $LaNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$, рис. 4.17) и кислородная нестехиометрия невелика. Следует отметить, что величина кислородной нестехиометрии, вычисленная по данным ЭПР, удовлетворительно совпадает с величиной кислородной

нестехиометрии, полученной в результате химического анализа. Результаты химического анализа: $\delta_{x=0}=0,024$ и $\delta_{x=0,3}=0,019$. Это позволяет предполагать, что появление кислородной нестехиометрии в образцах обусловлено, главным образом, частичной диссоциацией оксида ванадия (V) в ходе твердофазного синтеза.



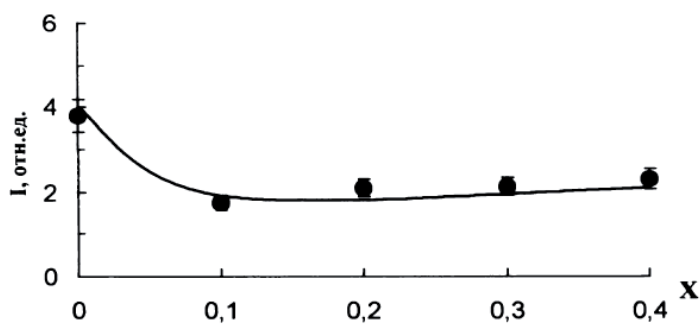


Рис. 4.17. Концентрационная зависимость числа ПЦ в $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9\delta}$ [74].

Анализ ИК-спектра LaNb_2VO_9 позволил провести эмпирическое отнесение частот в ИК-спектрах твердых растворов $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ (рис. 4.18). Полосы в диапазоне $500\text{--}990\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям полиэдров VO_4 , NbO_m (NbO_4 или NbO_6) [64, 84, 93]. Интенсивные полосы средней ширины в диапазоне частот $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ – к деформационным колебаниям тех же полиэдров. В области частот валентных колебаний наблюдается одна широкая полоса с большим количеством плохо разрешенных максимумов, в области частот деформационных колебаний – более четкие и узкие полосы. Спектры $\text{LaNb}_2\text{VO}_{9-\delta}$ и $\text{YNb}_2\text{VO}_{9-\delta}$ подобны. Отличие, главным образом, заключается в интенсивности полос поглощения.

Для ИК-спектров ТР $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) характерны плохо разрешенные полосы валентных колебаний и более узкие интенсивные полосы, обусловленные деформационными колебаниями вышеуказанных полиэдров (рис. 4.18) [65]. Базовая структура сохраняется. Значительного смещения полос не отмечено (табл. 4.5). В области валентных колебаний с увеличением концентрации тантала имеются следующие основные изменения: появление новой полосы в интервале $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и дальнейший рост ее интенсивности. Небольшой сдвиг частот в диапазоне $800\text{--}855\text{ см}^{-1}$ (от 852 до 850 см^{-1} , от 822 до 818 см^{-1} и от 805 до 800 см^{-1}), обусловленный колебаниями полиэдров VO_4 , NbO_m и TaO_n , может указывать на незначительное удлинение связей в полиэдрах. Область гомогенности данных твердых растворов меньше, чем ТР $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$. Вероятно, в базовой структуре $\text{LaNb}_2\text{VO}_{9-\delta}$ длины связей Nb—O достаточно велики (аналогия с LaNbO_4). При замещении ниобия танталом ($x>0,4$) происходит разрушение твердых растворов и появление фазы ванадатотантала лантана. Появление новой полосы в области $600\text{--}700$

см^{-1} вызвано наличием в $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ групп TaO_n . В спектре $\text{LaNb}_2\text{VO}_{9-\delta}$ такая полоса отсутствует. Спектры составов для $x=0,2; 0,3; 0,4$ отличаются от таковых для $x=0$. Спектр ТР для $x=0,1$ занимает промежуточное положение между этими группами. Данные изменения, скорее всего, обусловлены валентными колебаниями групп NbO_m и TaO_n с участием связей V—O . Для составов с $x=0,2; 0,3$ и $0,4$ характерно наличие, главным образом, равноценных связей V—O (наличие практически правильных тетраэдров VO_4). В спектрах данных твердых растворов в рассматриваемом интервале частот полосы более узкие и четкие по сравнению со спектром $\text{LaNb}_2\text{VO}_{9-\delta}$. Сохранение только одного типа симметричных тетраэдров (несмотря на небольшое увеличение δ) обусловлено, по-видимому, стабилизацией VO_4 в кристаллической решетке ионами тантала. В области деформационных колебаний происходит перераспределение интенсивностей полос: небольшое увеличение интенсивности полосы в диапазоне $450\text{--}530\text{ см}^{-1}$ и незначительное уменьшение в области $410\text{--}450\text{ см}^{-1}$. Небольшое увеличение интенсивности полосы при $450\text{--}530\text{ см}^{-1}$, вероятно, может говорить о незначительных деформациях связей Nb—O и Ta—O .

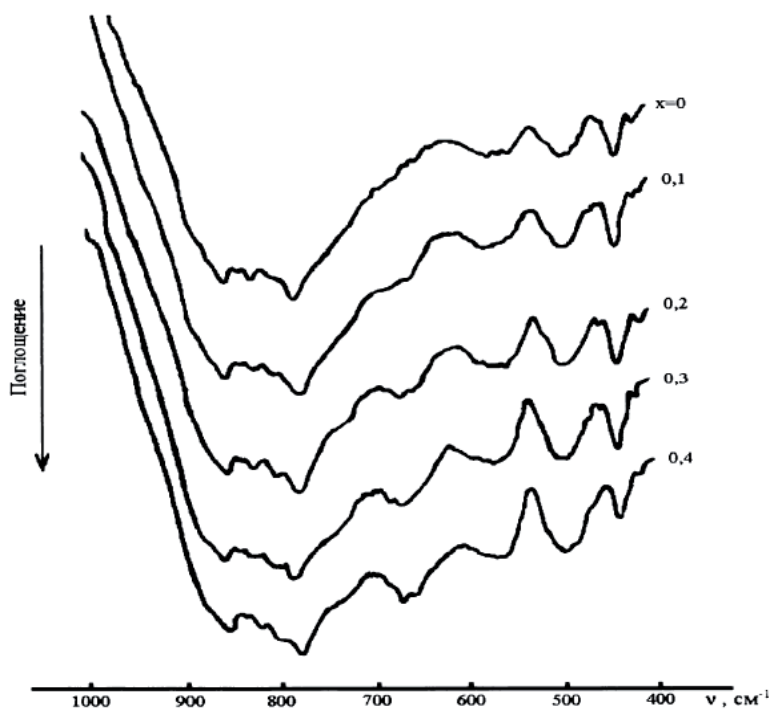


Рис. 4.18. ИК-спектры твердых растворов $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ [95].

Таблица 4.5

Частоты (см^{-1}) максимумов в ИК-спектрах твердых
растворов $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.

$x=0$	0,1	0.2	0,3	0,4	Отнесение колебаний VO_4 , NbO_n , TaO_m
852	854	852	852	850	$\leftarrow \text{O}^*$ $\leftarrow \text{O}^*$ Валентные
836	-	835	836	-	
822	822	820	820	818	
805	802	800	800	800	
778	778	776	778	778	
-	660	668	668	680	
570	575	570	570	560	
495	495	492	492	492	Деформационные
437	438	435	435	435	

* Кислородная вакансия.

Анализируя ИК-спектры данных твердых растворов, следует подчеркнуть что, отнесение полос к колебаниям конкретных групп в данных сложных объектах затруднено. Поэтому можно говорить и о взаимодействии колебаний Nb—O, Ta—O и V—O т.е. о смешанных колебаниях, которые трудно разделимы. Тем не менее, наблюдаемые изменения в спектрах позволяют предположить, что увеличение содержания тантала в структуре приводит к искажению связей в полиэдрах NbO_m и TaO_n при незначительном искажении полиэдров VO_4 .

Суммируя полученные данные спектроскопии ЯМР, ЭПР и ИК, можно сделать вывод о том, что небольшое замещение части ниобия танталом в структуре исходного $\text{LaNb}_2\text{VO}_{9-\delta}$ (до ~10%) значительно уменьшает число дефектов в виде ионов V^{4+} . Это приводит к образованию практически правильных тетраэдров VO_4 (аналогично твердым растворам $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$). При дальнейшем увеличении концентрации тантала в $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($x=0,2; 0,3; 0,4$), наряду с существованием симметричных групп VO_4 , происходит искажение групп NbO_m и TaO_n . При этом происходит сдвиг частот колебаний в длинноволновую область, что свидетельствует об удлинении связей в указанных группах. Область гомогенности ТР $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($x=0-0,4$) уже, в сравнении с ТР $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($x=0-0,6$), что также может свидетельствовать о более существенном искажении базовой структуры $\text{LaNb}_2\text{VO}_{9-\delta}$.

4.5. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ ($x=0-0,1$)

На основании полученных ранее данных [64] и по аналогии с соединением YT_2VO_9 , для которого согласно данным ЯМР

установлено наличие в структуре тетраэдров VO_4 , было сделано предположение, что структура LaTa_2VO_9 также состоит из тетраэдров VO_4 [1].

Анализ ИК-спектра соединения LaTa_2VO_9 (рис. 4.19, (2)) позволило провести эмпирическое отнесение частот в ИК-спектрах ТР $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$. Согласно данным работы [98], частоты в диапазоне $700\text{--}888\text{ см}^{-1}$ обусловлены, главным образом, валентными колебаниями полиэдров VO_4 . Для близкого по структуре к LaTa_2VO_9 танталата $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ характерно наличие в решетке искаженных октаэдров TaO_6 (рис. 3.17). По-видимому, в LaTa_2VO_9 также можно выделить искаженные октаэдры TaO_6 . Частоты, отнесенные к валентным колебаниям искаженных октаэдров в ИК-спектрах, попадают в диапазон $888\text{--}958$ и $580\text{--}710\text{ см}^{-1}$ [99]. В области валентных колебаний отмечено появление большого количества полос различной интенсивности. Область $520\text{--}435\text{ см}^{-1}$ обусловлена деформационными колебаниями VO_4 и TaO_6 . В данной области наблюдается узкая интенсивная полоса и полоса малой интенсивности. В спектре КР рассматриваемого соединения при 851 см^{-1} наблюдается узкая интенсивная линия, соответствующая частоте ν_1 колебаний тетраэдра VO_4 и ряд широких линий средней интенсивности при $250\text{--}400$ и $100\text{--}225\text{ см}^{-1}$ (рис. 4.20).

ИК-спектры твердых растворов $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ имеют аналогичный вид (рис. 4.19). Область частот $530\text{--}700\text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями полиэдров VO_4 , TaO_m , NbO_n , однако отнесение всех частот к колебаниям конкретных связей для таких сложных структур затруднительно. Поэтому можно сделать лишь ориентировочное отнесение частот в колебательных спектрах (табл. 4.6). Две полосы в области $956\text{--}966$ и $878\text{--}888\text{ см}^{-1}$ обусловлены

валентными колебаниями связей Ta—O и Ta—O—Ta в решетке TP $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_9$ [99]. При частотах меньше 522 см^{-1} имеются полосы, вызванные деформационными колебаниями указанных полиэдров и колебаниями связей La—O. При этом часть колебаний, безусловно, имеет смешанный характер. Наибольшие изменения в ИК-спектрах твердых растворов наблюдаются в диапазоне $600\text{--}730\text{ см}^{-1}$, обусловленные, вероятнее всего, колебаниями групп TaO_m , NbO_n . В составах с $x=0,02$; $0,04$; $0,06$; $0,08$ в указанной области отмечено появление ряда плохо разрешенных максимумов, связанное, по нашему мнению, с разупорядочением и появлением в структуре полиэдров NbO_n (рис. 4.19). В диапазоне $400\text{--}550\text{ см}^{-1}$ интенсивность полос возрастает. Существенного сдвига полос не происходит. С ростом x количество плохо разрешенных полос уменьшается, структура упорядочивается. Для спектров КР характерно нелинейное изменение интенсивности линий от состава твердых растворов (рис. 4.20). Наибольшие изменения наблюдаются в области $700\text{--}470$, $400\text{--}270$, $200\text{--}100\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями групп TaO_m , NbO_n , VO_4 , а также связей La—O. Необходимо обратить внимание на самую интенсивную линию в этих спектрах, которая соответствует частоте ν_1 колебаний тетраэдра VO_4 [2]. Эта частота непрерывно возрастает от значения 851 см^{-1} ($x=0$) до максимального значения 858 см^{-1} ($x=0,08$). Затем ν_1 уменьшается до 855 см^{-1} . По-видимому, при изменении x от 0 до 0,08 происходит уменьшение длины химической связи, колебаниям которой соответствует частота ν_1 в тетраэдрах VO_4 . При $x=0,08\rightarrow 0,1$ длина связи снова увеличивается. Сравнение частот в спектрах ИК и КР этих растворов позволяет говорить о выполнении правила альтернативного запрета (табл. 4.6). Следовательно, твердые растворы (как и $\text{LaTa}_2\text{O}_{10}$) имеют центр симметрии

(пр. гр. Р $\bar{6}$ с2). В твердых растворах $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($x=0,02-0,1$) обнаружены сигналы ЭПР (ПЦ), форма и интенсивность которых зависят от состава фаз (рис. 4.21 а, б; 4.22). Возникновение ионов V^{4+} вызвано кислородной нестехиометрией, которая возникает в образцах спонтанно в ходе твердофазных реакций синтеза (рис. 4.23). Общее число ПЦ в образцах сначала незначительно уменьшается ($x=0,04$), а затем постепенно возрастает [65]. Наблюдается корреляция с данными спектров КР. Смещение линий в коротковолновую область приводит к сокращению связей в полиэдрах, составляющих структуру $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$, в том числе и в полиэдрах VO_4 . Это приводит к уменьшению количества ионов V^{4+} в твердых растворах. Оценка дает число ПЦ порядка 10^{18} сп/г на формульную единицу. Кислородная нестехиометрия δ оценена по величине сигнала ЭПР (расчет в п. 4.2). Известно, что после прокалки образца $\text{LaTa}_2\text{VO}_{9-\delta}$ в атмосфере кислорода при температуре $\approx 1110^\circ\text{C}$ в течение не менее 8 ч сигнал ЭПР исчезает, что указывает на восстановление комплектности структуры образца по кислороду ($\delta=0$) [1]. Установлено, что величина кислородной нестехиометрии, вычисленная по данным ЭПР, по порядку величины совпадает с величиной δ , полученной в результате химического анализа. Результаты химического анализа следующие: $\delta_{x=0,02}=0,017$; $\delta_{x=0,1}=0,012$ (рис. 4.23). Это позволяет предполагать, что появление кислородной нестехиометрии обусловлено, главным образом, частичной диссоциацией оксида ванадия (V) в ходе твердофазного синтеза.

Спектры ЭПР представляют собой одиночную линию (рис. 4.21 а, б). Компьютерный анализ показал, что регистрируемый сигнал удовлетворительно описывается двумя аксиально-симметричными линиями лоренцевой формы. Параметры спин-гамильтониана этих спектров приведены в табл. 4.7.

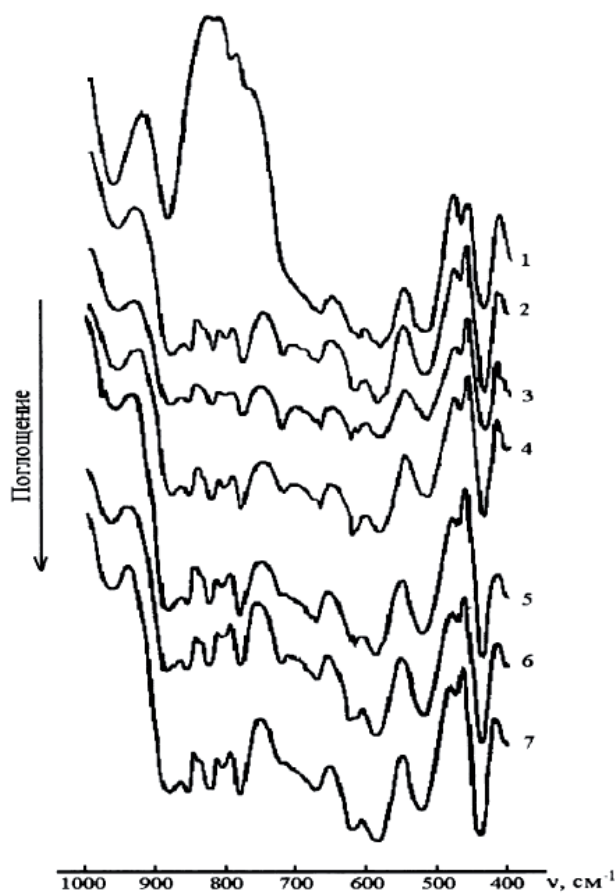


Рис. 4.19. ИК-спектры ТР $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$: $(\delta=0) x=0$ (1); $(\delta>0) x=0$ (2);
0,02 (3); 0,04(4); 0,06 (5); 0,08 (6); 0,1 (7).

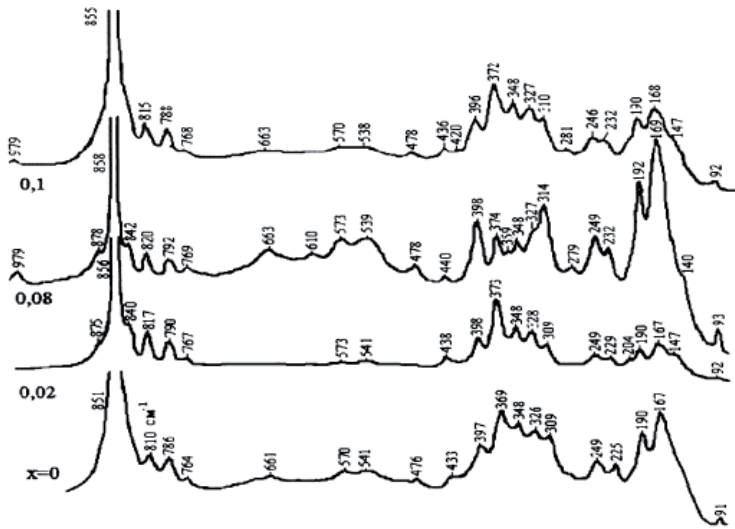


Рис. 4.20. Спектры КР твердых растворов $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($\delta > 0$).

Таблица 4.6

Частоты максимумов (см^{-1}) в колебательных спектрах

X=0 ($\delta=0$)	0 ($\delta \neq 0$)	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	Отнесение	
ИК	ИК	КР	ИК	КР	ИК	ИК	КР	КР
		—	—			979	979	
966	958		958	956	958	964	960	← Ta-O
888	880		880	878	880	880	880	← Ta-O-La
		—	875			878	—	
		851	856			858	855	← $\nu_1 \text{VO}_4$
—	852	852	852	853	852	852	852	← Кислородные вакансии
		—	840			842	—	
—	835	835	835	835	836	835	835	← Кислородные вакансии
820	821	822	820	822	822	822	822	
		810	817			820	815	Валентные колебания
800	802	803	803	804	803	804	804	VO_4 , TaO_m , NbO_n
		786	790			792	788	
		764	767			769	768	
778	778	778	778	778	778	778	778	
672	672	672	672	672	672	672	672	
		661	—			663	663	
618	618	618	616	619	618	620	620	
		—	—			610	—	
586	586	586	586	586	586	585	585	
		570	573			573	570	
		541	541			539	538	
520	522	518	522	520	520	520	520	
		476	—			478	478	
478	475	473	475	475	475	473	473	
440	440	438	436	436	440	440	440	
		433	438			440	436	
		397	398			398	396	
		369	373			374	372	
		—	—			359	—	
		348	348			348	348	
		326	328			327	327	
		309	309			314	310	
		—	—			279	281	← $\nu(\text{La} - \text{O})$
		249	249			249	246	
		225	229			232	232	
		—	204			—	—	
		190	190			192	190	
		167	167			169	168	
		—	147			140	147	

Деформационные колебания VO_4 , TaO_m , NbO_n $\nu(\text{La} - \text{O})$ Трансляция и вращения VO_4

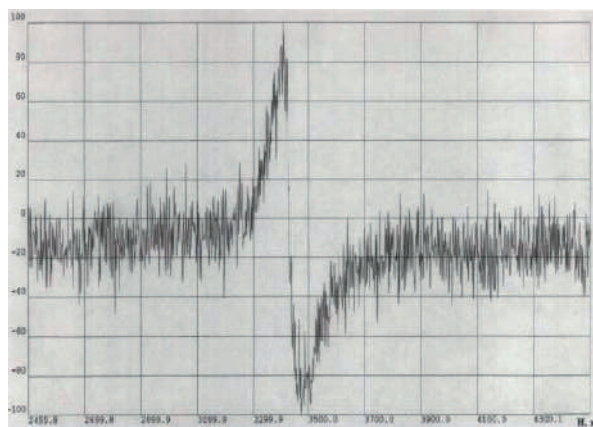


Рис. 4.21, а. Спектр ЭПР ТР $\text{LaTa}_{1.88}\text{Nb}_{0.12}\text{VO}_{9-\delta}$.

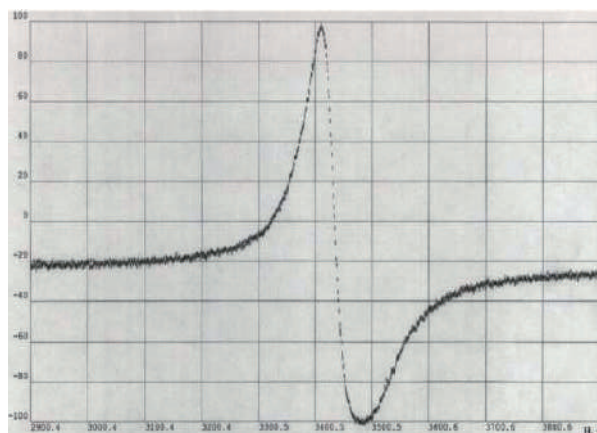


Рис. 4.21, б. Спектр ЭПР ТР $\text{LaTa}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{VO}_{9-\delta}$.

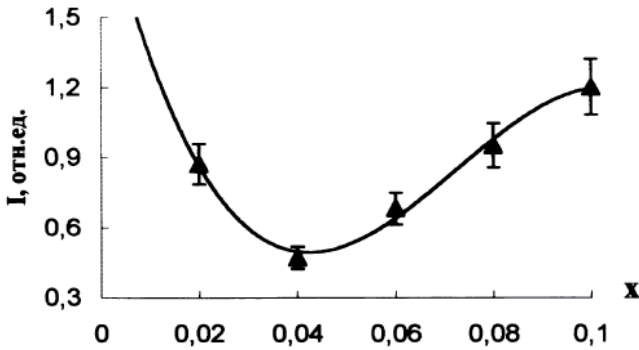


Рис. 4.22. Концентрационная зависимость числа ПЦ в $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($\delta \neq 0$) [74].

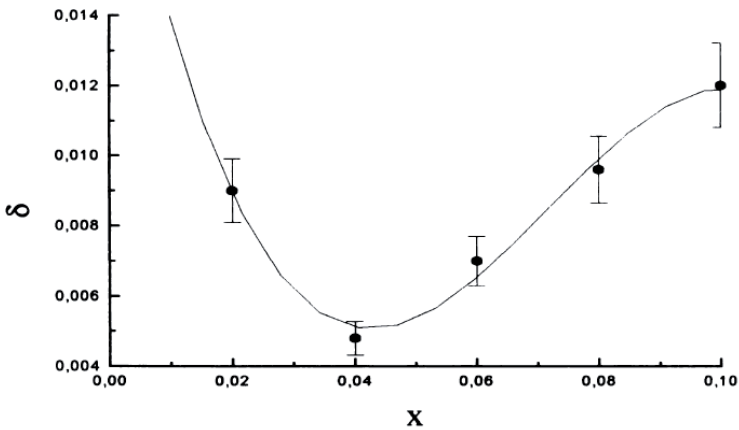
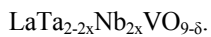


Рис. 4.23. Концентрационная зависимость нестехиометрии в ТР $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ [98].

Таблица 4.7

Параметры спектров ЭПР твердых растворов



x	$g_{\parallel}(\text{I}) \pm 0,005$	$g^{\perp}(\text{I}) \pm 0,005$	$(\Delta H(\text{I}) \pm 5) \cdot 10^4$, Тл	$W(\text{I})$
0,02	1,963	1,961	221	0,77
0,04	1,963	1,963	204	0,80
0,06	1,965	1,964	175	0,80
0,08	1,959	1,960	173	0,76
0,1	1,952	1,962	177	0,84

x	$g_{\parallel}(\text{II}) \pm 0,005$	$g^{\perp}(\text{II}) \pm 0,005$	$(\Delta H(\text{II}) \pm 20) \cdot 10^4$, Тл	$W(\text{II})$
0,02	1,933	1,980	40	0,23
0,04	1,939	1,980	36	0,2
0,06	1,937	1,980	37	0,2
0,08	1,938	1,981	37	0,24
0,1	1,934	1,981	41	0,16

Как видно из табл. 4.7, основной вклад (W) в спектр обусловлен почти симметричной широкой линией (I), g -фактор которой равен $1,964 \pm 0,005$. Такой сигнал характерен для d^1 -электронов, находящихся в тетраэдрическом поле. Вторая узкая компонента (II) имеет значительную анизотропию. Параметры этой линии позволяют полагать, что она образована ионами, имеющими шестерную координацию, близкую к октаэдрической.

При возникновении кислородной нестехиометрии ИК-спектры отражают локальные искажения в структуре $\text{LaTa}_2\text{VO}_{9-\delta}$. Это хорошо заметно при сравнении спектров $\text{LaTa}_2\text{VO}_{9-\delta}$ для $\delta=0$ (рис. 4.19, кривая 1) и $\delta \neq 0$ (рис. 4.19, кривые 2-7) [98]. Происходит сдвиг полос 966 до 958 и 888 до 880 см^{-1} , появляются новые полосы при 852 и 835 см^{-1} , существенно изменяется интенсивность ряда полос. Кроме того, область спектра от 852 до 770 см^{-1} становится одинаковой по числу, положению полос и соотношению их интенсивностей для твердых растворов $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ (рис. 4.18). Это может свидетельствовать о том, что в кристаллической решетке соединения $\text{LaTa}_2\text{VO}_{9-\delta}$ и твердых растворах на его основе присутствуют некоторые фрагменты структуры соединения LaNb_2VO_9 (табл. 4.5, 4.6) [95]. В стехиометрическом образце LaTa_2VO_9 этих фрагментов нет (табл. 4.6). О подобном микрогетерогенном характере твердых растворов ранее уже сообщалось [44]. Новые полосы при 852 и 835 см^{-1} могут быть обусловлены кислородными вакансиями. Поскольку кислородная нестехиометрия приводит к образованию ионов V^{4+} , то можно допустить, что кислородные вакансии располагаются вблизи ионов ванадия на расстоянии до $\sim 1,7 \text{ \AA}$. Такое расстояние характерно для связей $\text{V}-\text{O}$ в

тетраэдрах VO_4 в структуре LaVO_4 [96]. Таким образом, кислородная нестехиометрия твердых растворов замещения на основе тройных оксидов влияет на динамику кристаллической решетки соединений [100].

На основании полученных данных можно сделать следующее заключение. 1) В твердых растворах при замещении ниобия танталом в сложной подрешетке $\text{MNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}$) с ростом x происходит уменьшение кислородной нестехиометрии, которое приводит к уменьшению количества четырехзарядного ванадия. В твердых растворах $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ и $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ зависимость $\delta(x)$ имеет нелинейный характер. 2) Установлено, что в $\text{MNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{La}$) происходит стабилизация VO_4 примесью тантала. 3) При сравнении твердых растворов $\text{MNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{La}$) с твердыми растворами $\text{MNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{La}$) предположено, что в $\text{MNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ благодаря вышеуказанной стабилизации искажения групп TaO_m и NbO_n будет намного сильнее, чем в $\text{MNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$. Это может уменьшать область гомогенности твердых растворов $\text{MNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$. 4) При рассмотрении ИК-спектров $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ и $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ обнаружено, что с ростом x изменение их базовых структур сильнее, чем структур $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ и $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ (появление новых полос с плохо разрешенными максимумами, уширение полос).

5. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НОВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ M_2O_3 - V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5

Спектры диффузного отражения широко применяются для изучения строения исследуемых веществ. Они обладают рядом преимуществ в изучении структуры веществ по сравнению с другими методами, в частности, со спектрами пропускания. К ним приходится прибегать в случае темноокрашенных минералов, порошкообразных образцов и в случае монокристаллов с внутренними дефектами. Этот метод нередко дает более выразительные спектры, чем спектры поглощения. Спектр диффузного отражения является характеристическим для материала, что определяется целым рядом его химических и физических свойств [101]. Спектры диффузного отражения веществ в значительной степени осложнены рассеянием излучения или его отражением частицами вещества, что создает трудности при рассмотрении получаемой картины. Для более четкого выявления полос поглощения компонентов используются различные методы математической обработки полученных данных, например, получение 1-, 2-, 4-ой производных, в том числе и применение методов разностной спектроскопии [58, 101-104].

Известно [105], что рассеивающая способность материала зависит от ряда условий. Наиболее важным фактором является крупность частиц и влажность. Поскольку диффузное отражение усиливается при уменьшении размеров частиц вследствие увеличения площади их поверхностей, излучение проникает в анализируемый образец на меньшую глубину, встречая на своем пути больше отражающих поверхностей. В свою очередь оптическая плотность диффузного отражения возрастает при увеличении размеров частиц и соответственном увеличении длины пути прохождения излучения сквозь частицы. Вода, присутствующая в

образце даже на уровне гигроскопической влажности, дает интенсивные характеристические полосы поглощения, что существенно искажает полосы поглощения других абсорбентов. Поэтому исходя из того, что анализируемые образцы имеют одинаковый гранулометрический состав и измерения проводятся при одинаковых условиях, т.е. при постоянном давлении и минимальной влажности (образцы просушиваются).

Расчет ширины запрещенной зоны кристаллов (E_g) по спектрам диффузного отражения представляет теоретический и практический интерес, поскольку величина

E_g позволяет охарактеризовать важнейшие свойства кристаллов: тип связи, проводимость. Известно, что ширина запрещенной зоны является при данных термодинамических условиях (T и P) постоянной [57, 106, 107]. Так, энергия света попадающего в образец расходуется на возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости. В соответствии с законом сохранения энергии такое поглощение может происходить лишь в том случае, если энергия световых квантов $h\omega$ не меньше ширины запрещенной зоны:

$$h\omega > E_g.$$

Величина E_g именуется оптической шириной запрещенной зоны, если она соответствует минимальному расстоянию по вертикали между зонами. С целью определения оптической ширины запрещенной зоны синтезированных образцов и изучения характера ее изменения от состава были записаны их спектры диффузного отражения. Методом разностной спектроскопии (глава 2) была построена зависимость коэффициента диффузного отражения (ρ) от длины волны падающего

света (λ). Граница полосы поглощения λ_{\max} определялась с помощью аппроксимации и экстраполяции длинноволновой довольно резкой части графика $\rho(\lambda)$ к нулю [108]. Связь между E_g и длиной волны света, квант которого отвечает этой E_g , определяется выражением [57]:

$$E_g = 1240 / \lambda_{\max} \text{ (эВ)}.$$

По полученным данным была построена зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора $E_g = f(x)$. Данная глава посвящена исследованию зависимости $E_g = f(x)$ и установлению основных факторов, влияющих на значение E_g в рассматриваемых твердых растворах.

5.1. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$

На рис. 5.1 представлены спектры диффузного отражения твердых растворов $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$. Различная интенсивность спектров может быть обусловлена различным гранулометрическим составом исследуемых образцов [109]. Край фундаментального (оптического) поглощения в спектрах диффузного отражения, обусловлен процессами переноса в группах NbO_m (перенос заряда 2p-4d), TaO_n (перенос заряда 2p-5d) [1]. Можно заметить, что при увеличении x от 0 до 0,12, т. е. при содержании уже незначительного количества тантала в $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$, происходит резкий сдвиг края фундаментального поглощения в спектрах в коротковолновую область. Известно, что

метод спектров диффузного отражения очень чувствителен к фазовому составу образцов и незначительному изменению их структуры [109]. Известно также, что к изменению ближнего порядка очень чувствительны колебательные спектры, детально рассмотренные в главе 4. Поэтому информация, полученная из ИК-спектров, является полезной при рассмотрении края фундаментального поглощения в спектрах диффузного отражения [110]. Так, в ИК-спектрах ScNbO_4 и $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ при $x=0,12$ (табл. 4.1) происходит смещение полосы 617 до 628 см^{-1} , ответственной за валентные колебания групп NbO_m и TaO_n . Это свидетельствует о сокращении длин связей в этих группах, что также говорит и об увеличении энергии этих связей [111]. Связь становится прочнее. При дальнейшем увеличении x до $0,92$ каких-либо резких изменений частот колебаний групп NbO_m и TaO_n не происходит, что отражается в спектрах диффузного отражения соответствующих составов. На рис. 5.2 представлена зависимость $E_g=f(x)$ для $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$. На графике заметно, что при увеличении x до $0,12$ происходит увеличении ширины запрещенной зоны, которая при дальнейшем увеличении x до $0,92$ значительно не изменяется (табл. 5.1). Это можно объяснить тем, что какого-нибудь заметного изменения структуры в диапазоне изменения x от $0,12$ до $0,92$, по-видимому, не происходит.

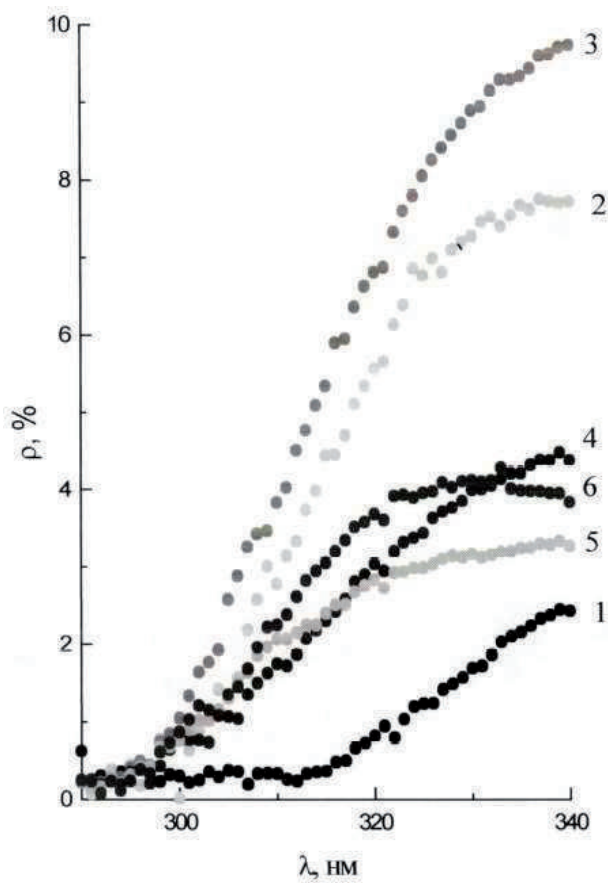


Рис. 5.1. Спектры диффузного отражения TP $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$: $x=0$ (1); 0,12(2); 0,32(3); 0,5(4); 0,72(5); 0,92(6).

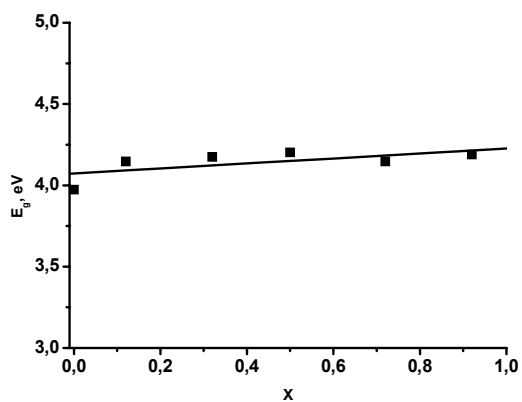


Рис. 5.2. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны
твёрдого раствора $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$.

5.2. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_x\text{VO}_{9-\delta}$

На рис. 5.3 представлены спектры диффузного отражения твердых растворов $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_x\text{VO}_{9-\delta}$ [94]. Для составов с большим содержанием ниобия характерен четкий край фундаментального поглощения, и, наоборот, для составов с большим количеством тантала край немного размыт. В данных твердых растворах, аналогично $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$, происходит поглощение в группах NbO_m и TaO_n . В ТР $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_x\text{VO}_{9-\delta}$ присутствуют также комплексы, образованные ионами ванадия V^{4+} (глава 4), которые оказывают влияние на границу фундаментального поглощения. Экспериментально установлено, что в данных твердых растворах присутствуют парамагнитные центры в виде ионов V^{4+} . Примесный ион V^{4+} представляет собой электронный центр: $\text{V}^{4+} = \text{V}^{5+} + e^- (3d^1)$ [107]. Известно, что край фундаментального поглощения двойных ванадатов РЗЭ обусловлен переходами внутри полиэдров VO_4 , составляющих анионную подрешетку кристаллов. Так, например, в ScVO_4 край фундаментального поглощения составляет ~ 320 нм (переход $t_1 \rightarrow 2e$) [107]. Поэтому можно допустить, что в твердых растворах $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_x\text{VO}_{9-\delta}$ край фундаментального поглощения может тоже определяться переходами внутри комплексов, образованных ионами ванадия (перенос заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{4+}$) [112, 113]. На рис. 5.4 представлена зависимость $E_g = f(x)$ для $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_x\text{VO}_{9-\delta}$. Видно, что с ростом содержания тантала, аналогично предыдущей системе, происходит увеличение ширины запрещенной зоны твердых растворов. Сравнивая зависимости $E_g = f(x)$ для $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_x\text{VO}_{9-\delta}$ и $\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ (табл. 5.1) можно заметить, что ширина запрещенной зоны для составов с ванадием меньше, чем без него. Это позволяет предполагать, что d^1 -электроны ионов V^{4+} образуют дополнительные локальные энергетические уровни,

расположенные у дна запрещенной зоны. Поэтому край фундаментального поглощения сдвигается в область с большей длиной волны. При уменьшении концентрации V^{4+} с ростом x происходит сдвиг края фундаментального поглощения в область больших энергий и, следовательно, увеличение ширины запрещенной зоны (рис. 4.5).

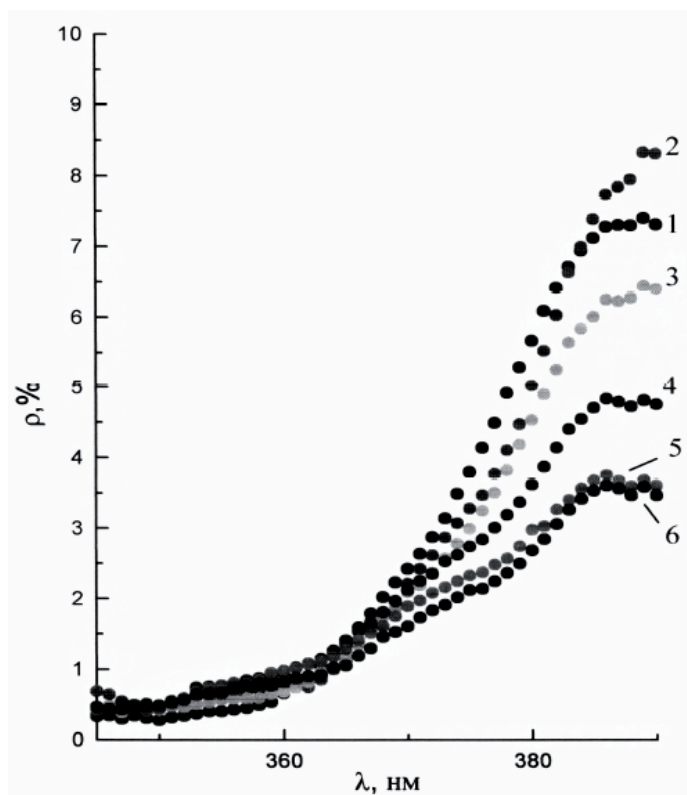


Рис. 5.3. Спектры диффузного отражения ТР $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$: $x=0$ (1); 0,1(2); 0,3(3); 0,5(4); 0,8 (5); 1,0(6).

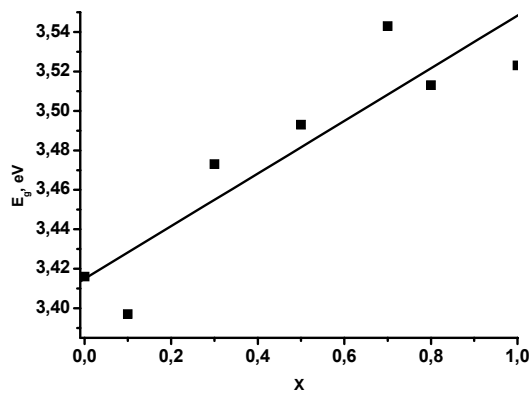


Рис. 5.4. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны
твёрдого раствора $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.

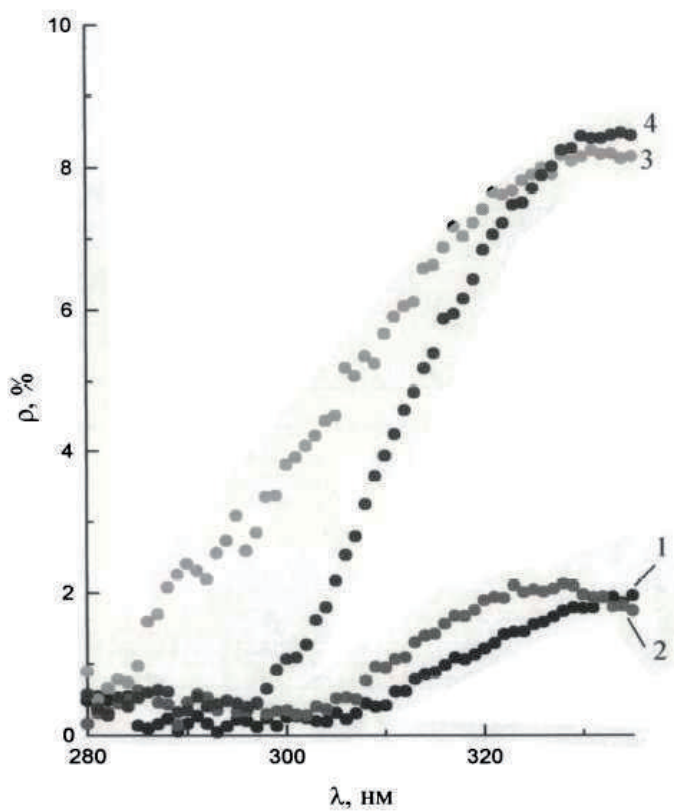


Рис. 5.5. Спектры диффузного отражения ТР $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9,\delta}$: $x=0$ (1);
0,2(2); 0,4(3); 0,6(4).

5.3. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$

На рис. 5.5 представлены спектры диффузного отражения твердых растворов $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$. Поглощение света в данных объектах (аналогично $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$) может быть обусловлено переносом заряда в группах NbO_m , TaO_n и VO_4 . Согласно данным ЭПР (глава 4), количество четырехзарядного ванадия в данных ТР невелико, поэтому он не может оказывать большого влияния на величину ширины запрещенной зоны $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ (в отличие от $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$) поэтому край фундаментального поглощения обусловлен переносом заряда только в группах NbO_m , TaO_n . На рис. 5.6 показана зависимость $E_g=f(x)$ для $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$. Небольшое отклонение от прямолинейной зависимости функции $E_g=f(x)$ для состава с $x=0,4$ может быть обусловлено большим искажением полиэдров TaO_n и NbO_m (табл. 5.1). Так, в ИК-спектре $\text{YNb}_{2-2\cdot0,4}\text{Ta}_{2\cdot0,4}\text{VO}_{9-\delta}$ происходит резкий сдвиг полосы при 675 до 685 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связей в полиэдрах NbO_m , TaO_n . Данный факт свидетельствует о сокращении длин связей в этих полиэдрах и поэтому можно полагать, что энергия связи в полиэдрах заметно возрастает.

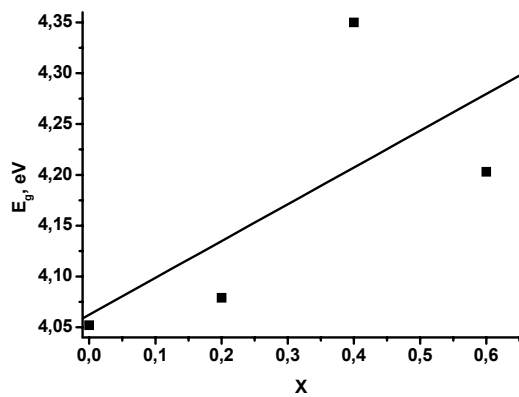


Рис. 5.6. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны
твёрдого раствора $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.

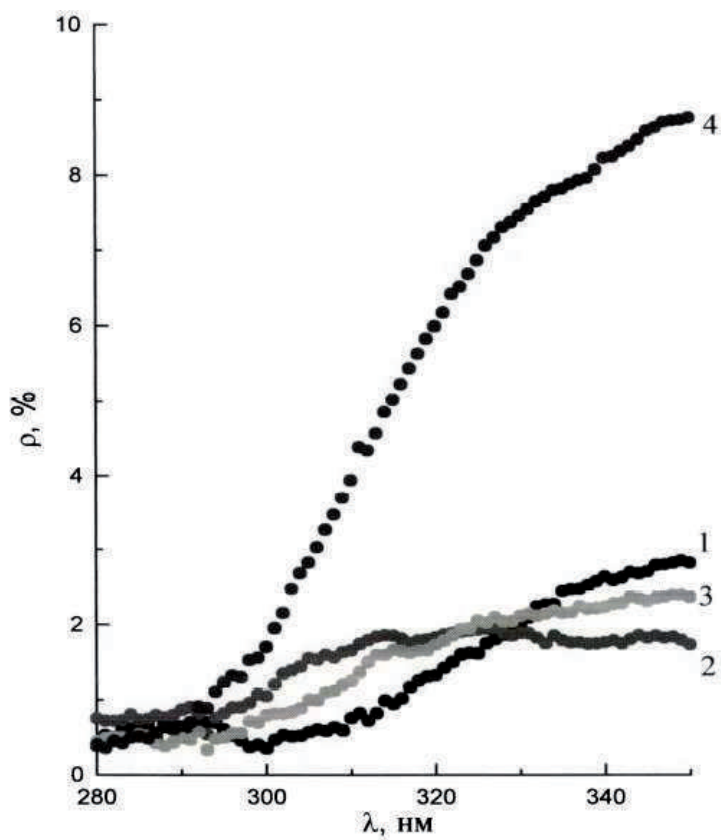


Рис. 5.7. Спектры диффузного отражения ТР $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$: $x=0(1)$; $0,1(2)$; $0,2(3)$; $0,3(4)$.

5.4. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{LaNb}_{2-2xx}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$

Поглощение света в твердых растворах $\text{LaNb}_{2-2xx}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ обусловлено переносом заряда в группах NbO_m , TaO_n и VO_4 . В образцах $\text{LaNb}_{2-2xx}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ также экспериментально зафиксировано существование парамагнитных центров в виде ионов V^{4+} (глава 4). Поэтому можно допустить, что в данных ТР на формирование края фундаментального поглощения могут влиять комплексы, образованных ионами четырехзарядного ванадия (перенос заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{4+}$). На рис. 5.7 представлена концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны $E_g=f(x)$ для $\text{LaNb}_{2-2xx}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$, а в табл. 5.1 даны величины E_g . Наблюдается корреляция между зависимостями $E_g=f(x)$ и интенсивностью центральной линии спектра ЭПР (рис. 4.22). Поэтому можно допустить, что d^1 -электроны ионов V^{4+} образуют дополнительные локальные энергетические уровни, расположенные у дна запрещенной зоны.

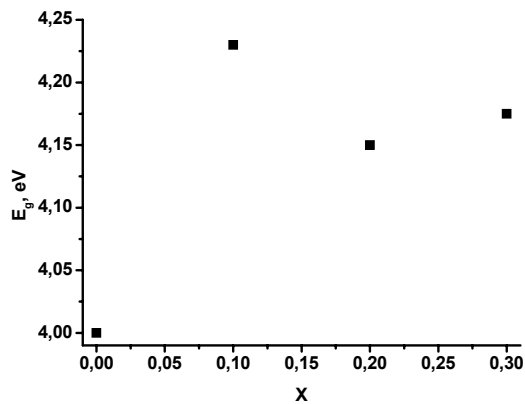


Рис. 5.8. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны
твердого раствора $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.

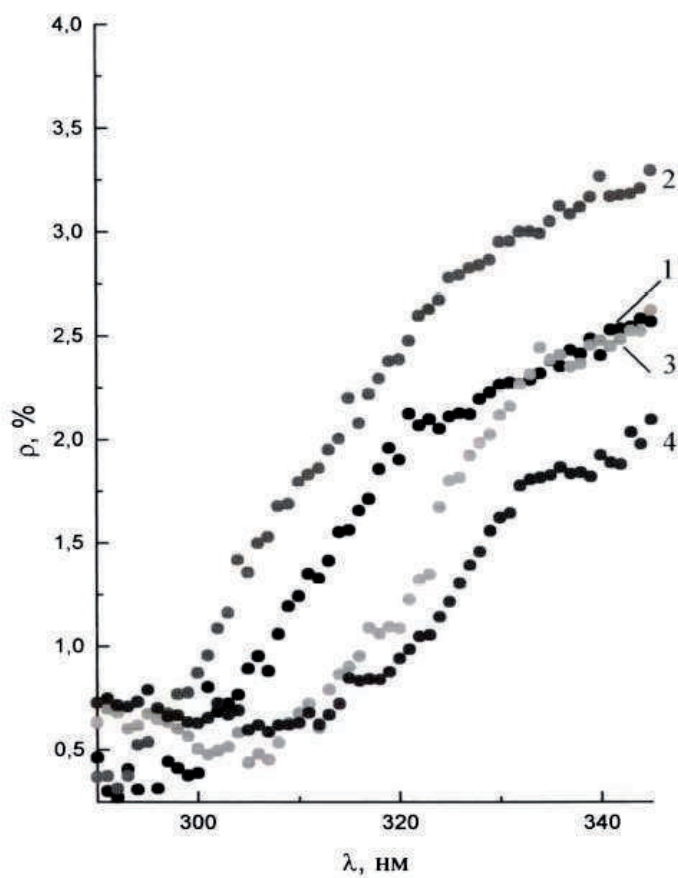


Рис. 5.9. Спектры диффузного отражения ТР $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$: $x=0$ (1); 0,04(2); 0,06(3); 0,08(4).

5.5. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-6}$

Края фундаментального поглощения в спектрах диффузного отражения ТР $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-6}$ может быть обусловлен (аналогично $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-6}$) поглощением света в группах NbO_m , TaO_n и VO_4 (рис. 5.9). Зависимость ширины запрещенной зоны от содержания ниобия в $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-6}$ представлена на рис. 5.10 и в табл. 5.1. В данных твердых растворах присутствуют парамагнитные центры в виде ионов V^{4+} , наличие которых было установлено методом ЭПР (глава 4). ПЦ также могут создавать дополнительные локальные энергетические уровни, расположенные у дна запрещенной зоны, и таким образом уменьшать ее. Наблюдается отклонение от прямой зависимости функции $E_g=f(x)$. В диапазоне x от 0 до 0,04 происходит незначительное увеличение ширины запрещенной зоны, обусловленное, по-видимому, уменьшением количества ионов V^{4+} . В интервале x от 0,04 до 0,08 происходит резкое уменьшение E_g , вызванное увеличением числа ионов V^{4+} и Nb в образцах. Сравнивая концентрационные зависимости интенсивности центральной линии спектра ЭПР и E_g можно заметить, что в интервале от x 0 до 0,04 они не коррелируют. Поэтому можно сделать вывод о более сложном механизме формирования края поглощения, влияние на который оказывает как ионы V^{4+} , так и Nb (в большей степени). С другой стороны, появление небольшого максимума на графике $E_g=f(x)$ при $x=0,04$ может быть обусловлено сокращением связей в полиэдрах, составляющих структуру этих твердых растворов (корреляция с данными спектров КР), и, следовательно, увеличением в них энергии связи.

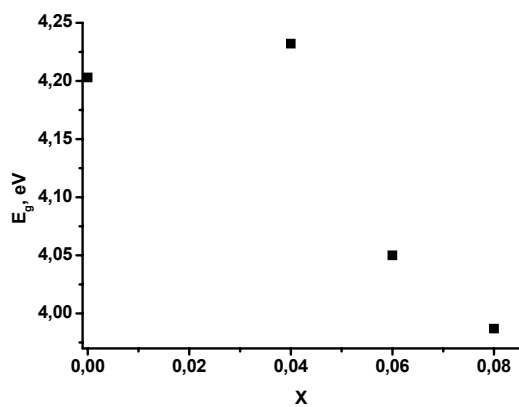


Рис. 5.10. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны
твердого раствора $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$.

Таблица 5.1

Ширина запрещенной зоны твердых растворов

$\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$	E_g , эВ
$x=0$	3,974
0,12	4,147
0,32	4,175
0,5	4,203
0,72	4,147
0,92	4,189
$\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$	
$x=0$	3,416
0,1	3,397
0,3	3,473
0,5	3,493
0,7	3,543
0,8	3,513
1,0	3,523

окончание табл. 5.1

$\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$	$E_g, \text{эВ}$
$x=0$	4,052
0,2	4,079
0,4	4,35
0,6	4,203
$\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$	
$x=0$	4,0
0,1	4,23
0,2	4,15
0,3	4,175
$\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$	
$x=0$	4,203
0,04	4,232
0,06	4,05
0,08	3,987

На основании полученных данных можно сделать следующее заключение: 1). При увеличении количества тантала в ТР ($\text{ScNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ и $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$) происходит увеличение ширины их запрещенной зоны, а при увеличении ниобия, наоборот, уменьшение (твердые растворы $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$). 2). Наблюдается корреляция между числом ПЦ и шириной запрещенной зоны: при увеличении содержания ПЦ в образцах происходит уменьшение ширины запрещенной зоны ($\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$), при уменьшении их числа ширина зоны увеличивается ($\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$). 3). Наблюдается корреляция с данными колебательной спектроскопии. При смещении полос и линий в коротковолновую область происходит увеличение ширины запрещенной зоны, что может свидетельствовать об увеличении энергии связи в полиэдрах, составляющих структуру ТР. 4). По величине ширины запрещенной зоны ($E_g > 3,2553$ эВ) все рассматриваемые твердые растворы можно отнести к типичным диэлектрикам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено физико-химическое исследование четырехкомпонентных систем $M_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5-Nb_2O_5$ ($M=Sc, Y, La$). Построены диаграммы фазовых соотношений для каждой системы в субсолидусной области. Обнаружены новые твердые растворы: $ScNb_{1-x}Ta_xO_4$ ($x=0-1$); $ScNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$ ($x=0-1$); $YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$ ($x=0-0,6$); $LaNb_{1-x}Ta_xO_4$ ($x=0-0,5$); $LaTa_{1-x}Nb_xO_4$ ($x=0-0,15$); $LaNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$ ($x=0-0,4$); $LaTa_{2-2x}Nb_{2x}VO_{9-\delta}$ ($x=0-0,1$); $YTa_{1-x}Nb_xO_7$ ($x=0-1$); $LaTa_{1-x}Nb_xO_7$ ($x=0-1$), $V_{10(2-1,8y)}Nb_{18(1-x)y}Ta_{18xy}O_{50}$ ($x=0-1$; $y=0,555-1$). В системах $Sc_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5-Nb_2O_5$ [114] и $Y_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5-Nb_2O_5$ обнаружены области твердых растворов на основе VNb_9O_{25} . В системе $La_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5-Nb_2O_5$ – поля твердых растворов на основе соединений $LaNbO_4$ и La_3NbO_7 .

2. Установлено, что в четырехкомпонентных системах при переходе от Sc к Y и La происходит постепенное усложнение фазового состава. Показано, что с увеличением радиуса редкоземельного иона ($Sc^{3+} \rightarrow Y^{3+} \rightarrow La^{3+}$) сокращается протяженность твердых растворов на основе двойных и тройных ниобатов. Различная протяженность твердых растворов на основе ниобатов и танталатов обусловлена более сильным искажением полиэдров ниобия, чем полиэдров тантала.

3. Показано, что фазообразование в системах $M_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5-Nb_2O_5$ ($M=Sc, Y$) имеет схожий характер и отличается только температурами прохождения твердофазных реакций. Соединения $Sc(Y)Nb_2VO_9$ при высоких температурах распадаются с образованием ортониобатов скандия или иттрия. Фазообразование в системе $La_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5-Nb_2O_5$ реализуется по отличной от остальных систем схеме. Соединения $LaNb(Ta)_2VO_9$ при высоких температурах распадаются на метаниобат и метатанталат

лантана.

Полученные результаты позволяют провести моделирование процессов фазообразования в четырехкомпонентных системах, включающих лантаноиды иттриевой и цериевой подгруппы.

4. При исследовании динамики решетки обнаружено, что в твердых растворах $Y(La)Nb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$ изменение базовой структуры проявляется сильнее, по сравнению с ТР $ScNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$ и $LaTa_{2-2x}Nb_{2x}VO_{9-\delta}$, что выражается в появлении новых полос в ИК-спектрах, а также в уширении полос. Это обуславливает различную протяженность твердых растворов.

5. Установлено, что в ТР $ScNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$ и $LaTa_{2-2x}Nb_{2x}VO_{9-\delta}$ при замещении в них ниобия танталом происходит увеличение числа симметричных полиэдров VO_4 при одновременном уменьшении числа менее симметричных ванадиевых полиэдров. Для этих твердых растворов установлена зависимость числа ПЦ, сформированных ионами V^{4+} , от степени искажения ванадиевых полиэдров. Чем больше искажение, тем больше количество парамагнитных центров образуется.

6. Определена оптическая ширина запрещенной зоны твердых растворов $ScNb_{1-x}Ta_xO_4$, $ScNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$, $YNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$, $LaNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$, $LaTa_{2-2x}Nb_{2x}VO_{9-\delta}$. Поглощение света в ТР обусловлено, главным образом, процессами переноса заряда в группах NbO_m , TaO_n , VO_4 , VO_6 . Установлено, что с увеличением концентрации атомов Та происходит увеличение, а с увеличением концентрации Nb – уменьшение ширины запрещенной зоны данных ТР, обусловленное различным искажением в них полиэдров ниобия и тантала.

7. Наблюдается корреляция между количеством парамагнитных центров и шириной запрещенной зоны. При уменьшении числа ПЦ в

твердых растворах $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-6}$, $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-6}$, $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-6}$, $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-6}$ зона увеличивается. Это позволяет предполагать, что d^1 -электроны ионов V^{4+} образуют дополнительные энергетические уровни, расположенные у дна запрещенной зоны.

8. Установлена корреляция между данными оптической и колебательной спектроскопии: при смещении частот в спектрах ИК и КР в высокочастотную область в твердых растворах $\text{ScNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-6}$, $\text{YNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-6}$, $\text{LaNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{VO}_{9-6}$, $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-6}$ происходит увеличение ширины запрещенной зоны, что может свидетельствовать об увеличении энергии связи в группах NbO_m , TaO_n , VO_4 . По величине ширины запрещенной зоны ($E_g > 3,2553$ эВ) все рассматриваемые твердые растворы можно отнести к типичным диэлектрикам.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

пр. гр. – пространственная группа

ТР – твердый раствор

СТС – сверхтонкая структура

ПЦ – парамагнитные центры

I – интенсивность центральной линии спектра

$V(IV) - V^{4+}$

ванадий (V) – V^{5+}

РЗЭ – редкоземельные элементы

d_{hkl} – межплоскостное расстояние

θ – угол падения и отражения рентгеновских лучей

ν, λ – частота и длина волны соответственно

A – величина сверхтонкой структуры

КЧ – координационное число

\square – кислородная вакансия

r – радиус иона

δ_{iso} – изотропный химический сдвиг

$\delta_1, \delta_2, \delta_3$ – основные компоненты химического сдвига

Q – квадрупольный момент ядра

C_Q – константа квадрупольной связи

η_Q – параметр асимметрии градиента электрического поля

η_σ – параметр асимметрии химического сдвига

δ_σ – анизотропия химического сдвига

$V_{tetr.1}, V_{tetr.2}, V_{oct.1}, V_{oct.2}$ – ванадиевые центры

ρ – коэффициент отражения

м.д. – миллионные доли

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев М.Г., Ларионов Л.П. Соединения РЗЭ с простыми и сложными анионами переходных металлов V группы. Синтез. Состав. Строение. Свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 1999. 282 с.
2. Зуев М.Г. Сложные оксиды переходных металлов III и V групп: фазовый состав, спектроскопия, новые материалы. Автореф. дисс. доктора хим. наук. Екатеринбург. 1996. 42 с.
3. Афонский Н.С., Нейман М. Исследование фазового состава системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3, № 7. С. 1280-1282.
4. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. (Химия редких элементов). М.: Наука. 1985. 261 с.
5. Iyer P.N., Smith A.Y. Double Oxides Containing Niobium, Tantalum or Protactinium. III. Systems Involving the Rare Earths // Acta Cryst. 1967. V. 23. P.740-746.
6. Chretien A., Bodiou D. Etude sur les oxydes doubles de niobium, on de tantale et d'un lanthanide; differentiations respectives de ces elements // Cont. Rend. Acad. Sc. Paris. 1966. T. 263. Serie C. P. 882-884.
7. Yoshimura M., Yokogawa Y. Somiya S. Synthesis and Polymorphism of Fluorite-related Phases $3\text{R}_2\text{O}_3\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ (R_3TaO_7 R=rare earth) // Nippon Kadamuki-shi: J. Chem. Soc. of Japan. 1986. P. 1721-1728.

8. Курова Т.А., Александров В.Б. Кристаллическая структура LaTaO_4 // ДАН 1971. Т. 201, № 5. С. 1095-1098.
9. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справ, изд. М: Металлургия. 1986. 480 с.
10. Langenbach-Kuttert B., Sturm J., Gruehn R. Zur Darstellung und Struktur von LaTa_3O_9 Rontgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen // Z. anorg. allg. Chem. 1987. B. 548. S. 33-44.
11. Rooksby H.P., White E.A.D., Langston S.A. Perovskite type rare-earth niobates and tantalates // J. Amer. Ceram. Soc. 1965. V. 48. P. 447-449.
12. Schafrath V. Gruehn R. " $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$ ", ein Derivat der tetragonalen Wolf rambronzen Preparation und struktur // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. B. 573. S. 107-118.
13. Langenbach-Kuttert B., Sturm J., Gruehn R. Zur Darstellung und Struktur von $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ Rontgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. B. 543. S. 117-128.
14. Rossell H.J. Fluorite-related phases Ln_3MO_7 , Ln=Rare-earth, Y or Sc, M=Nb, Sb or Ta // J. Solid State Chem. 1979. V. 27. P. 115-122.
15. Александров В.Б., Курова Т.А., Угрюмов Д.Г. Синтез и кристаллическое исследование соединений $\text{TR}(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$ – искусственных аналогов фергусонита // Исследования в области прикладной минералогии и кристаллохимии. М.: ИМГРЭ. 1973. С. 69-83.
16. Трунов В.К., Кинжибало Л.Н., Ефремов В.А., Кронгауз

В.Г. О М'-структуре "ортотанталатов" РЗЭ // Доклады академии наук. 1981. Т. 260. С. 103-106.

17. Трунов В.К., Лыкова Л.Н., Афонский Н.С. О структуре $\text{La}_{0,33}\text{TaO}_3$ и $\text{Y}_{0,33}\text{TaO}_3$ // Вестн. МГУ Химия. 1968. № 1. С. 55-58.

18. Устимович А.Б., Пинаева М.М., Кузнецова В.В., Васильев В.С. Политанталаты лантана, европия, гадолиния и иттрия // Изв. АН СССР Неорганич. материалы. 1977. Т. 13. С. 142-145.

19. Соловьева А.Е. Изучение структурных особенностей Sc_3TaO_7 // Огнеупоры. 1992. № 7-8. С. 14-16.

20. Kahn-Harari A., Mazerolles L., Michel D., Robert F. Structural Description of La_3NbO_7 // J. Solid State. Chem. 1995. V. 116. P. 103.

21. Yamasaki Y., Sugitani Y. Flux Growth of Double Oxides of Niobium and Rare-earth Elements (Ln_3NbO_7) // Bull. Chem. Soc. Japan, 1978. V. 51. P. 3077-3078.

22. Allpress J.G., Rossell H.J. Fluorite-Related Phases Ln_3NbO_7 , $\text{Ln}=\text{Rare Earth}$; Y or Sc, $\text{M}=\text{Nb}$, Sb, or Ta. I. Crystal Chemistry // J. Solid State. Chem. 1979. V. 27. P. 105-114.

23. Кинжибало Л.Н., Трунов В.К., Евдокимов А.А., Кронгауз В.Г. Уточнение кристаллической структуры фергусонита // Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 43-48.

24. Masuno K. X-ray and dielectric studies of the systems $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_{2/3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Where R is Y, Sm or La // J. Phys. Soc. Jap. 1964. V. 19. P. 323-328.

25. Hofmann R., Gruehn R. Zur Darstellung und Struktur neuer Niobate $\text{LnNb}_7\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$, La) // Zs. Anorg. Allg. Chem., 1991. Bd. 602. S. 105.

26. Rooksby H.P., White E.A.D. The structures of 1:1 compounds of rare earth oxide with niobia and tantalum // *Acta Crystallogr.* 1963. V. 16. P. 888-890.
27. Филипенко О.С. Побединская Е.А., Пономарева В.Н., Белов Н.В. Кристаллическая структура $MgWO_4$ // *Кристаллография.* 1968. Т. 13. С. 1073-1077.
28. Kitayama K., Zoshima D., Katsura T. Phase Equilibria in the La_2O_3 - V_2O_3 - V_2O_5 System at 1200 °C // *Acta Crystallogr.* 1963. V. 16. P. 888-890.
29. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты, синтез, структура, свойства. М.: Наука. 1988. 272 с.
30. Бондарь И.А., Виноградов Н.В., Демьянец Л.Н. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. (Химия редких элементов). М.: Наука. 1983. 284 с.
31. Фотиев А.А., Базуев Г.В. Фазовые соотношения в системе La_2O_3 - V_2O_5 - SrO // *Журнал неорганической химии.* 1984. Т. 29. № 5. С. 1337-1340.
32. Levin E.M. The system Y_2O_3 - V_2O_5 // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1967. V. 50. №7. P. 381-382.
33. Kitayama K., Katsura T. Phase Equilibria in the La_2O_3 - V_2O_3 - V_2O_5 (Ln=Pr, Tb, and Y) System at 1200 °C // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1985. V. 58. P. 948-956.
34. Зуев М.Г., Фотиев А.А. Фазовые соотношения в системах $Y_2O_3(La_2O_3)$ - V_2O_5 - Ta_2O_5 до 1250 °C в субсолидусной области // *Журнал неорганической химии.* 1987. Т. 32. № 2. С. 535-536.
35. Зуев М.Г., Фотиев А.А. Системы M_2O_3 - V_2O_5 - Ta_2O_5 (M-

La, Y, Sc) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 12. С. 2029-2032.

36. Рождественский Ф.А., Зуев М.Г., Фотиев А.А. Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука. 1986. 168 с.

37. Зуев М.Г., Фотиев А.А. Фазовые соотношения в системах M_2O_3 - V_2O_5 - Nb_2O_5 , где $M=La, Y, Sc$ до 1100 °С в субсолидусной области // Журнал неорган. химии. 1989. Т. 34. № 3. С. 73 8-740.

38. Зуев М.Г., Фотиев А.А., Лобов Н.Э. Фазовые соотношения в системе Ta_2O_5 - Nb_2O_5 - V_2O_5 в субсолидусной области // Журнал неорган. химии. 1990. Т. 35. № 1. С.268-270.

39. Ясников А.Г., Зуев М.Г., Фотиев А.А. Фазовые соотношения в системе Y_2O_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 в субсолидусной области // Журнал неорган. химии. 1990. Т. 35. № 11. С.2927-2928.

40. Зуев М.Г. Кристаллохимия оксидных соединений со смешанными анионами. Химия твердого тела. Новые неорганические материалы и их физико-химические свойства. I. Сб. науч. тр. Екатеринбург: УрО РАН. 1997. С. 77-89.

41. Зуев М.Г., Переляева Л.А. Колебательные спектры $MVTa_2O_9$, где $M=Sc, Y, La$ и лантаноиды // Журнал неорган. химии. 1991. Т. 36. № 8. С.2136-2140.

42. Зуев М.Г., Переляева Л.А. Колебательные спектры ванадатотанталатов трехвалентных металлов // Химия твердого тела. Межвуз. сбор. науч. тр. Свердловск: УГТУ-УПИ. 1993. С.40-47.

43. Габуда СП., Плетнев Р.Н. Применение ЯМР в химии твердого тела. Екатеринбург. 1996. 468 с.

44. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-ух ч. М.: Мир. 1988. Ч. 1. С. 558.

45. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г

Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: СО АН СССР 1962. 240 с.

46. Зуев М.Г., Золотухина Л.В. Состояние ванадия в поликристаллах MVR_2O_9 ($M=Sc, Y, La$; $R=Nb, Ta$) // Журнал неорганической химии. 1990. Т. 35. № 9. С. 2185-2188.

47. Ito Y. Maruyama T., Saito Y. Nonstoichiometry in $LiVO_{3-x}$ by coulometric titration // Sol. State Ionics. 1989. V. 31. № 4. P.287-290.

48. Черепанов В.А. Фазовые равновесия и реальная структура сложных оксидов в системах Ln (La, Pr, Nd)- Me (Ca, Sr, Ba)- T (Mn, Co, Ni)- O : Дис. д-ра хим. наук. Екатеринбург. 2001. 242 с.

49. Lindemer J.B., Hunley J.F., Gates J.E., Satton A.E., Brynstad J., Hubbard C.R., Gallagher P.K. Experimental and thermodynamic study of nonstoichiometry in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 1775-1788.

50. Toci F., Schurenlaemper A., Joussaint N., Combini M., Manes L. Thermodynamic study of $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ // Mod. Phys. Lett. B. 1988. V. 2. P. 1189-1198.

51. Леонидов И. А., Блиновсков Я.Н., Лебедев А.С., Бабенко Е.В., Чешницкий СМ., Кожевников В.Л. Нестехиометрия и особенности структурного перехода в купратах $RBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (R -р.з.м.) // Известия СО АН СССР, Сер. Хим. Наук. 1988. Т. 5, №1 7, С. 51-54.

52. Ahn B.T., Gur T.M., Liu G., Ramirez M.L., Bayer S.R., Engler E.M., Grant P.M., Parkin S.S.P., Roche K.P. Studies of superconducting oxides with a solid-state ionic technique // Physica C. 1988. V. 153-155. P. 590-593.

53. Sugiyama J., Atsumy T. Hioki T. Noda S., Kamegashina N. Nonstoichiometry and defect structure of spinel $LaMn_2O_{4-\delta}$ // J. Power Sources. 1997. V. 68. P. 641-645.

54. А.с. 1620469 СССР, МКИ⁵ С 09 К 11/67, 11/77. Способ получения люминофора на основе ортотанталатов трехвалентных металлов / М.Г. Зуев, А.А. Фотиев, А.М. Гурвич и др. (СССР). 3 с.

55. А.с. 1506819 СССР, МКИ⁴ С 01 G 31/00, С 01 F 17/00, С 09 К 11/77. Способ получения политанталатов редкоземельных элементов / М.Г. Зуев, А.Г. Малых, (СССР). 3 с.

56. Портной К.И., Тимофеева Н.И., Салибеков СЕ. Синтез танталатов РЗМ и исследование их физико-химических свойств // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1970. Т. 6. № 2. С. 289-293.

57. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. 1982. 528 с.

58. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высшая школа. 1987. 367 с.

59. Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes. Inorganic Phases. Sets 1-47-Intern. Center for Diffraction Data, Pennsylvania: 19073-3273. USA. 1997. 952 p.

60. Casais M.T. Gutierrez-Puebla E., Monge M.A., Rasines I., Ruiz-Valero C. VM_9O_{25} ($M=Nb, Ta$), a combination of tetrahedral VO_4 and octahedral MO_6 units // J. Solid State Chem. 1993. V. 102. P. 261-266.

61. Архипова Е.В., Зуев М.Г., Переляева Л. А., Золотухина Л.В. Фазообразование и спектроскопия новых фаз в системах M_2O_3 - V_2O_5 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 ($M=Sc, Y, La$). Сб. науч. тр. Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений. Пермь: Изд-во Перм. ун-та. 2001. Вып. 4. С. 3-7.

62. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. 1976. V. A.32. P. 751-767.

63. Комиссарова Л.Н., Плоткин С.С. Плющев В.Е. Синтез и некоторые свойства ортониобата скандия // Журнал неорганической химии. 1968. Т. 13. Вып. 7. С. 1793-1796.
64. Зуев М.Г. Фазовые соотношения в тройных оксидных системах элементов III и VB групп в субсолидусной области. Тройные оксидные соединения // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 7. С. 603-623.
65. Переляева Л.А., Золотухина Л.В., Кристаллов Л.В., Заболоцкая Е.В., Зуев М.Г., Архипова Е.В. Твердые растворы в системах $MVO_4-Ta_2O_5-Nb_2O_5$ (M-Y, La) // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 5. С. 588-592.
66. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенографическое исследование двойных оксидов ниобия и тантала // Журнал структурной химии. 1965. Т. 6. № 2. С. 244-247.
67. Архипова Е.В. Фазовые соотношения в системе $Y_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ в субсолидусной области // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44. № 7. С. 1186-1187.
68. Савельева М.В., Плоткин С.С. Шахно В.В., Плющев В.Е. Изучение кинетики образования ортониобата и ортотанталата иттрия при высокотемпературном синтезе // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. № 12. С. 2141-2145.
69. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые кристаллофосфоры. Синтез и свойства. М.: Наука. 1976. 205 с.
70. Зуев М.Г., Архипова Е.В., Журавлева Е.Ю. Фазовые равновесия в трех- и четырехкомпонентных системах элементов III и VB групп. Сб. науч. тр. Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений. Пермь: Изд-во Перм. ун-та. 2001. Вып.

4. С. 36-42.

71. Архипова Е.В., Зуев М.Г., Беккер С.А. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44. № 9. С. 1561-1562.

72. Cava R.J., Roth R.S. The structure of LaTaO_4 at 300 °C by neutron powder profile analysis // J. Solid State Chem. 1981. V. 36. P.139-147.

73. Arkhipova E.V., Zuev M.G., Zolotukhina L.V. Subsolidus phase equilibria of in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system // J. Alloys Compounds. 2000. V. 305/1-2. P. 58-62.

74. Архипова Е.В., Зуев М.Г., Переляева Л.А., Кристаллов Л.В.

Закономерности фазообразования в системах $\text{MVO}_4\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) // Сб. науч. тр. V Всерос. конф. "Оксиды. Физико-химические свойства. Екатеринбург. 2000. С. 50-53.

75. Волошин А. В. Тантало-ниобаты Систематика, кристаллохимия и эволюция минералообразования в гранитных пегматитах. СПб.: Наука. 1993. 298 с.

76. Касимов Г.Г Еловских Е.М., Зуев М.Г., Крылов Е.И., Филин Б.П. Ниобаты лантана и неодима со структурой веберита // Неорганические материалы. 1976. Т. 12. № 9. С. 1600-1603.

77. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М: Госстройиздат. 1961. 424 с.

78. Geller S., Romo P., Remeika J.P. Refinement of the structure of scandium sesquioxide // Z. Kristallog. 1967. Bd.124. S. 136-142.

79. O'Connor B.H., Valentine T.M. A neutron diffraction study

of the crystal structure of the C-form of yttrium sesquioxide // *Acta Cryst.* 1969. B. 25. P. 2140-2144.

80. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х ч. М.: Мир. 1987. Т. 2. С. 696.

81. Gatehouse B.M., Wadsley A.D. The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide // *Acta Cryst.* 1964. V. 17. P. 1545-1554.

82. Хитрова В.И., Ключковская В.В., Пинскер З.Г. Исследование структуры моноклинного окисла тантала методом электронной дифракции // *Кристаллография.* 1976. Т. 21. Вып. 5. С. 937-942.

83. Milligan W.O., Vernon L.W. Crystal structure of heavy metal orthovanadates // *Phys. Chem.* 1952. V. 56. P. 145-148.

84. Базуев Г.В., Плетнев Р.Н., Слепухин В.К., Лиссон В.Н. и др. Ортованадаты редкоземельных элементов со структурой монацита // *Неорган. материалы.* 1978. Т. 14. № 4. С. 711-714.

85. Faber J. Jr., Aldred A.T. // *Neutron scatter symp., Argonne (III.), Aug. 12-14, 1981. Argonne (III.).* 1982. P. 72-74.

86. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Моск. Хим.-технол. Ин-т. 1961.

87. Р.Ю. Зинюк, А.Г. Балыков, И.Б. Гавриленко, А.М. Шевяков. ИК -спектроскопия в неорганической технологии. Л.: Химия. 1983. 160 с.

88. Петров К.И., Гундобин Н.В., Кравченко В.В., Плоткин С.С. ИК спектроскопическое исследование ортониобатов редкоземельных элементов // *Журнал неорган. химии.* 1973. Т. 18. № 4. С. 928-930.

89. Гундобин Н.В. Колебательные спектры и строение кристаллических ниобатов и танталатов III группы: Дисс.канд. хим. наук. М: МИТХТ.1979. 168 с.
90. Лапина О.Б. Ядерный магнитный резонанс катализаторов на основе пентоксида ванадия. Дис... д-ра хим. наук. Новосибирск. 1995. 462 с.
91. Gonzalez-Vilchez F., Griffith W.P. Transition-metal tetra-oxo-complexes and their vibrational spectra / /J. C S. Dalton, Inorg. Chem. 1972 V.13. P. 1416-1421.
92. Weinstock N., Schulze H., Müller A. Assignment of ν_2 (E) and ν_4 (F_2) of tetrahedral species by the calculation of the relative Raman intensities: The vibrational spectra of VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , MnO_4^- , WO_4^{2-} , TcO_4^- , ReO_4^- , RuO_4 and OsO_4 // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 5063-5067.
93. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 535 с.
94. Zolotukhina L.V. Zabolotskaya Ye.V. Arkhipova Ye.V. Zuev M.G. Vanadium valency charge state in solid solutions $ScNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_9$ // J. Phys. Chem. Solids. 2002. V. 63. № 3. P. 415-418.
95. Zuev M.G., Arkhipova E.V., Perelyaeva L.A., Zolotukhina L.V., Lapina O.B., Pletnev R.N. Influence of oxygen nonstoichiometry on the spectral properties of solid solutions $LaNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$ ($x=0-0.4$) and $LaTa_{2-2x}Nb_{2x}VO_{9-\delta}$ ($x=0-0.1$) // J. Solid State Chem. 2002. V.167. P. 73-79.
96. Rice C.E., Robinson W.R. Lanthanum orthovanadate // Acta Cryst. 1976. V. 32B. P. 2232-2233.
97. Архипова Е.В., Зуев М.Г., Золотухина Л.В., Лапина О.Б. Степень окисления ванадия в твердых растворах $LaNb_{2-2x}Ta_{2x}VO_{9-\delta}$ ($x=0-0.4$) // Сб. тезисов V Всерос. сов. "Механизмы двухэлектронной

динамики в неорганических материалах" Черноголовка. 16-19 июня 2002. С. 18.

98. Зуев М.Г., Переляева Л.А., Архипова Е.В., Кийко В.С. Динамика решетки твердых растворов $\text{LaTa}_{2-2x}\text{Nb}_{2x}\text{VO}_{9-\delta}$ ($x=0-0.1$) // Журнал структур. химии. 2003. Т. 44, № 2, С. 236-241.

99. Мазуренко В.Г., Зуев М.Г. Динамика решетки кристаллов $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 9. С. 2785-2788.

100. Eror N.G., Loehr T.M. Precision determination of stoichiometry and disorder in multicomponent compounds by vibrational spectroscopy // J. Solid State Chem. 1975. V. 12. P. 319-323.

101. Крищенко В. П. Ближняя инфракрасная спектроскопия. М.: АО «Интеррапротех». 1997. 640 с.

102. Barons R.J., Dhanoa M.S., Lister S.J. Standard normal variety transformation and de-trending of near-infrared diffuse spectra // Apply Spectrosc. 1989. V.43. P. 772-777.

103. McClure W.R., Hamid A., Giesbrecht F.G and Weers WW. Fourier analysis enhances NIR diffuse reflectance spectroscopy // Apply Spectrosc. 1984. V. 38. P. 322-328.

104. Kauppinen J.K., Moffatt D.G. Fourier self-deconvolution: A method for resolving intrinsically overlapped bands // Apply Spectrosc. 1991. V.35. P. 271-276.

105. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа. 1971. 336 с.

106. Елифанов Г.И., Мома Ю.А. Твердотельная электроника. М.: Высшая школа. 1986. 304 с.

107. Марфунин Е.С. Введение в физику минералов. М.:

Недра. 1974.328 с.

108. Фок М.В. Ширина запрещенной полосы и эффективный заряд иона в кристаллической решетке ZnS // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 6. С. 1489-1495.

109. Годик Э.Э., Ормонт Б.Ф. Об использовании метода спектров диффузного отражения в фазовом анализе полупроводниковых систем // Неорганические материалы, 1965. Т. 1. № 8. С. 1335-1339.

110. Вайнштейн И.А., Зацепин А.Ф., Кортон В.С., Щапова Ю.В. Правило Урбаха в стеклах PbO-SiO₂ // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 2. С. 224-229.

111. Милуков Е.М. О корреляции между шириной запрещенной зоны, границами пропускания и энергией кристаллической решетки оптических материалов // Оптический журнал. 1996. № 9. С.33-35.

112. Свиридов Д.Т. Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М: Наука. 1976. 266 с.

113. Arkhipova Ye.V., Zuev M.G., Perelyaeva L.A. Phase relations and spectral properties of new phases in Sc₂O₃-V₂O₅-Nb₂O₅-Ta₂O₅ system // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V. 414. P. 48-54.

114. Khabibulin Dzhilil, Romanenko Konstantin, Zuev Mikhail, Lapina Olga. Solid state NMR characterization of individual compounds and solid solutions formed in Sc₂O₃-V₂O₅-Nb₂O₅-Ta₂O₅ system // Magn. Reson. Chem. 2007. V. 45. P. 962-970.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Дифрактограммы некоторых соединений, исследованных в работе

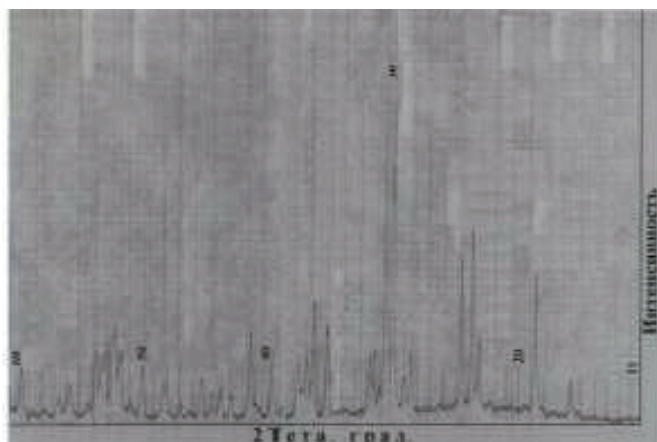


Рис. П.1. Дифрактограмма твердого раствора $\text{ScNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_4$.

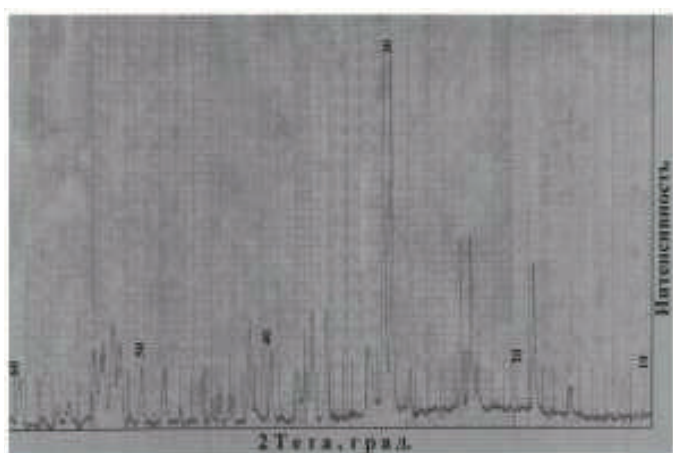


Рис. П.2. Дифрактограмма твердого раствора $\text{ScNb}_{0.08}\text{Ta}_{0.92}\text{O}_4$.

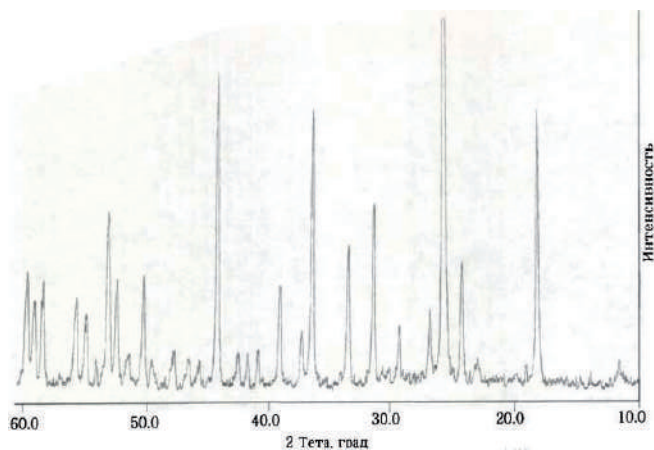


Рис. П.3. Дифрактограмма твердого раствора

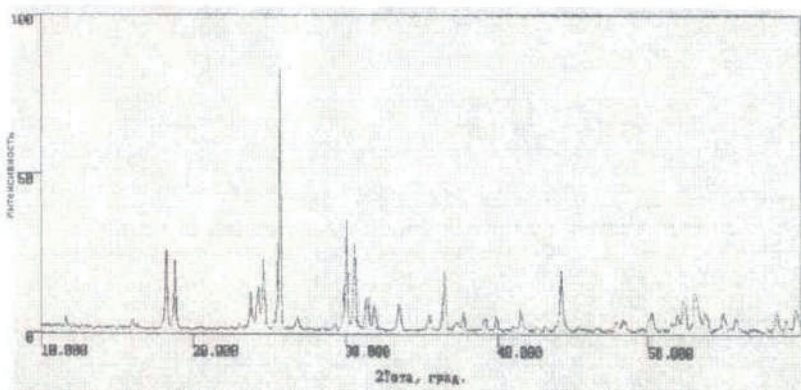
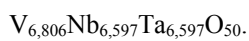


Рис. П.4. Дифрактограмма образца ScNb_2VO_9 .

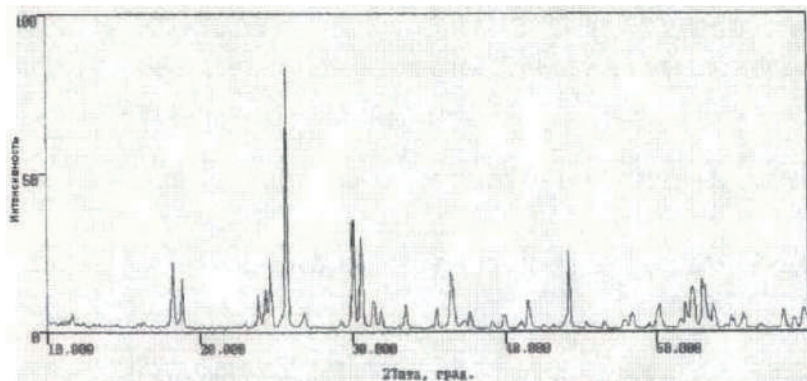


Рис. П.5. Дифрактограмма твердого раствора $\text{ScNb}_{1.2}\text{Ta}_{0.8}\text{VO}_9$.

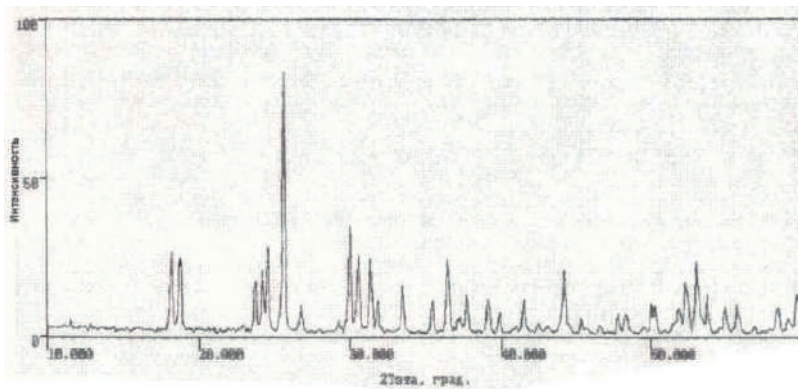


Рис. П.6. Дифрактограмма образца ScTa_2VO_9 .

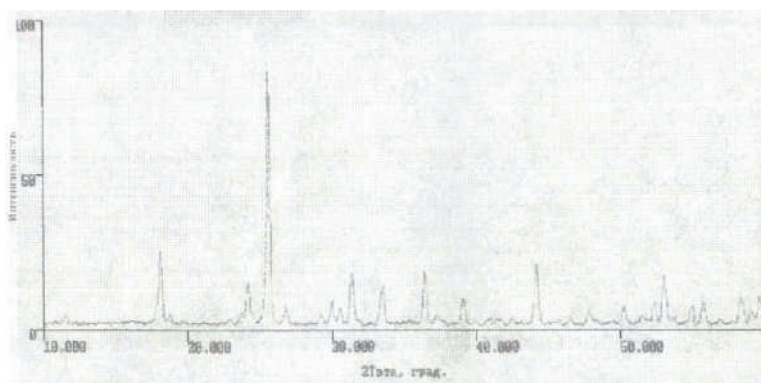


Рис. П.7. Дифрактограмма твердого раствора $\text{Sc}_{0,36}\text{Nb}_{1,24}\text{Ta}_{1,24}\text{V}_{1,16}\text{O}_{9,64}$.

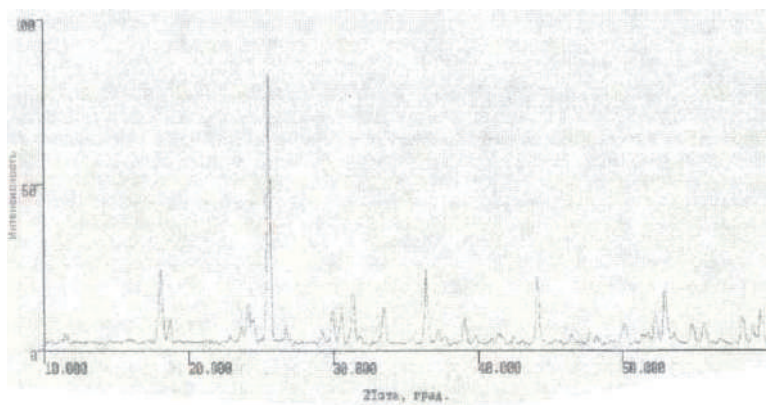


Рис. П.8. Дифрактограмма твердого раствора $\text{Sc}_{0,8}\text{Nb}_{1,04}\text{Ta}_{1,04}\text{V}_{1,12}\text{O}_{9,2}$.

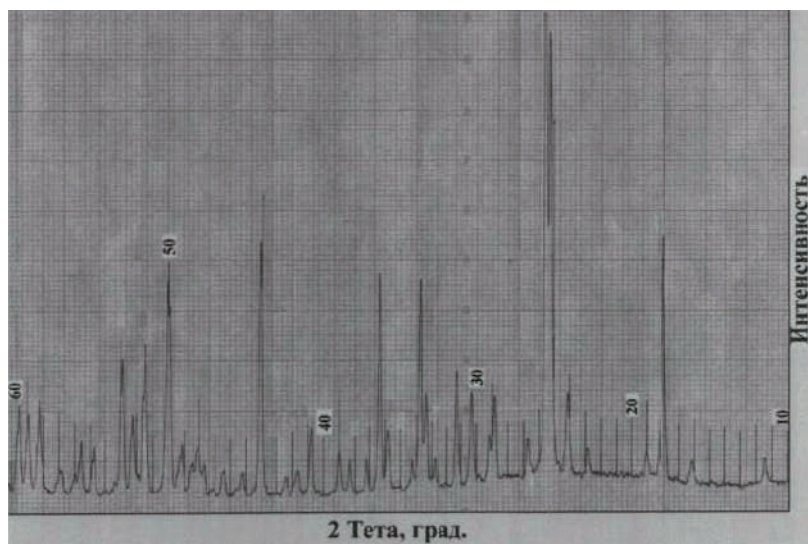


Рис. П.9. Дифрактограмма образца YNb_2VO_9 .

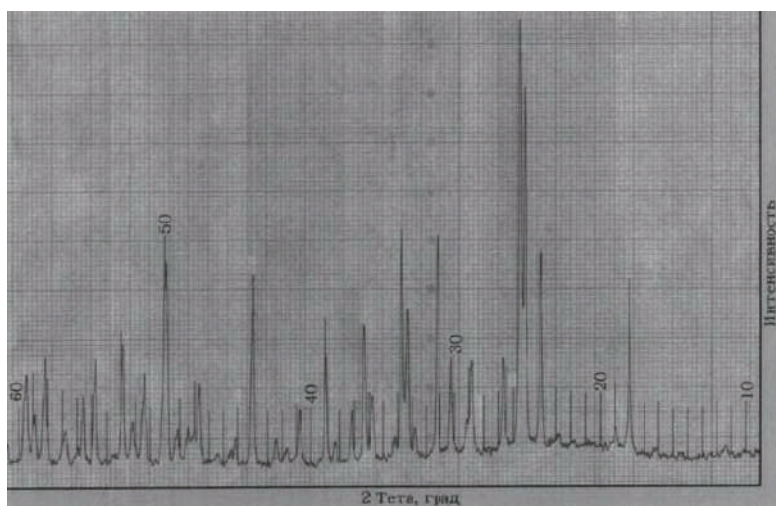


Рис. П.10. Дифрактограмма твердого раствора $\text{YNb}_{0.8}\text{Ta}_{1.2}\text{VO}_9$.

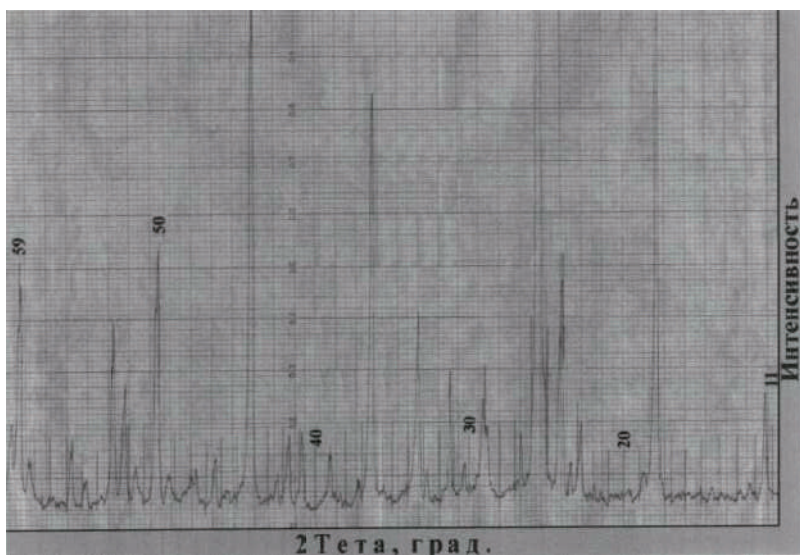


Рис. П.11. Дифрактограмма твердого раствора

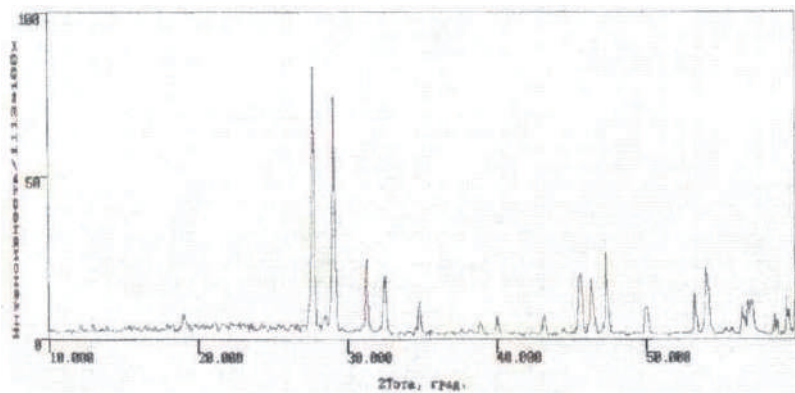
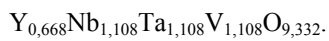


Рис. П.12. Дифрактограмма образца LaTaO_4 .

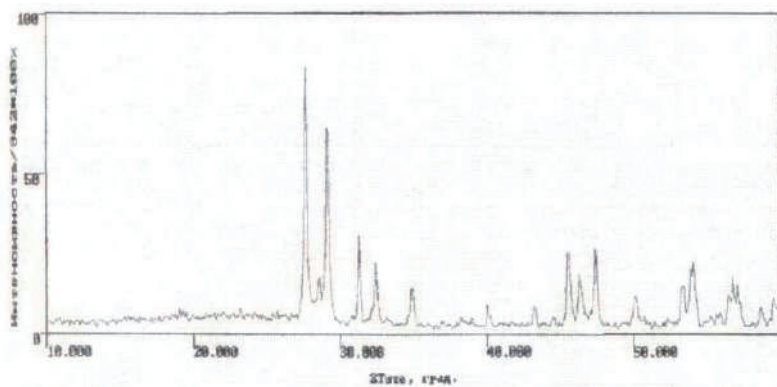
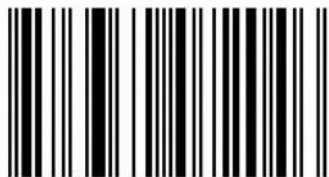


Рис. П.13. Дифрактограмма твердого раствора $\text{LaTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$.

Оксидные соединения, содержащие РЗЭ, V, Nb, Ta, применяются в качестве люминесцентных, медицинских и керамических материалов. Поэтому актуальным становится исследование многокомпонентных систем, создание моделей фазообразования и физико-химических процессов, изучение свойств образующихся в системах новых фаз на основе указанных элементов. В работе обобщены результаты исследований фазовых соотношений в субсолидусной области четырехкомпонентных систем, содержащих один оксид 3-й и три оксида 5-й группы. Установлено, что фазообразование в системах $M_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ ($M = Sc, Y$) имеет схожий характер и различается только температурами прохождения реакций, а в $La_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ реализуется по другой схеме. В системах с Y и Sc, образуются «линейные» и «пространственные», а с La – «линейные» и «плоскостные» твердые растворы. Описаны методы получения, кристаллохимия, спектры ИК, КР, ЯМР, ЭПР и диффузного отражения новых фаз. В твердых растворах со сложными анионами наблюдается переход $VO_6 \leftrightarrow VO_4$, обусловленный изменением кислородной нестехиометрии в поликристаллах соединений. Для специалистов в области неорганической и физической химии и некоторым областям материаловедения.

Зуев Михаил Георгиевич, доктор химических наук, профессор, УПИ, главный научный сотрудник в ИХТТ УрО РАН, профессор в УрФУ, Екатеринбург. Область исследований – химия твердого тела, физическая химия. Архипова Елена Викторовна, кандидат химических наук, УГТУ-УПИ, инженер в НПО автоматики, Екатеринбург. Область исследований – физическая химия.



978-3-330-07204-6